

**Zur Chemie
ungesättigter Neunringverbindungen**

Frank Heidenhain

1979



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555601_0012

Zur Chemie ungesättigter Neunringverbindungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Frank Heidenhain
aus Buenos Aires, Argentinien

1979



1. Berichterstatter: Prof. Dr. Gernot Boche
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juni 1979

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Gernot Boche

am Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von Juli 1975 bis Dezember 1978 durchgeführt.

Herrn Prof. Boche danke ich für wertvolle Ratschläge, die Förderung der Arbeit und das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Mein Dank gilt den Damen und Herren der physikalischen, mikroanalytischen und massenspektrometrischen Labors für die zuverlässige Anfertigung der Analysen und Spektren, insbesondere Herrn H. Huber und S. Kundu für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren.

Für die rasche und unbürokratische Vergabe eines Stipendiums für den Zeitraum Juli-November 1976 bin ich der Dr. Carl Duisberg-Gesellschaft zu Dank verpflichtet.

Nicht zuletzt sei Fräulein Sonja Nieberl für die Ausführung der Zeichnungen und der Reinschrift des Manuskripts gedankt.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
A. Die Chemie der [9]Annulenanionen	1
B. Die Synthese von Nonafulvenen	4
II. <u>monohapto Cyclononatetraenyl-Derivate der IV. und V. Hauptgruppe</u>	7
A. Die hapto Nomenklatur	7
1. Cyclononatetraene als Metallliganden	8
B. Die Reaktion des <u>cis,cis,cis,trans</u> -[9]Annulenanions <u>6</u> mit Organometallhalogeniden (Metall = Si, Ge, Sn, As)	8
1. Die Kinetik der Isomerisierung <u>26c</u> $\rightarrow$ <u>28c</u>	11
2. Die Reaktion der 8,9- <u>cis</u> -Dihydroindene <u>28a-c</u> mit Dienophilen	13
3. Die Reaktion von 1-Dimethylarsin-8,9- <u>cis</u> -dihydroinden <u>28d</u> mit Methyljodid	14
C. Dynamisches Verhalten	14
1. Das temperaturabhängige ¹ H-NMR-Spektrum von monohapto-Cyclononatetraenyl-trimethylstannan ¹ h-C ₉ H ₉ -Sn(CH ₃) ₃ (<u>26c</u>)	14
2. Vergleich mit dem dynamischen Verhalten entsprechender Cyclopentadienyl-Verbindungen	17
3. Metallootropie bei ¹ h-Cyclopentadienyl und ¹ h-Cycloheptatrienyl-Metallorganyl-Verbindungen	18

4.	Alternative Möglichkeiten für die Metallotropie bei ^1h -Cyclononatetraenyl-Metallorganylen <u>26a-d</u>	20
a)	Intramolekulare Umlagerung	20
b)	Intermolekulare Umlagerung	21
5.	Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Metallotropie	21
a)	Ein dynamisches Gleichgewicht zwischen kovalentem $(^1\text{h-C}_9\text{H}_9)\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ und einem Ionenpaar $\text{C}_9\text{H}_9^{-+}\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	21
b)	Dissoziationsvermögen von $\text{RSn}(\text{CH}_3)_3$ -Verbindungen	25
c)	J ($^{117}, ^{119}\text{Sn-C-}^1\text{H}$) Kopplungskonstanten als Kriterium für strukturelle Veränderungen	27
6.	Der Einfluß von Lithiumchlorid auf die Metallotropie	29
D.	Deprotonierungsversuche an substituierten Cyclononatetraenen	31
1.	Vb-substituierte Cyclononatetraene als potentielle Vorläufer für Cyclononatetraenyl-Ylide	31
2.	^1h -Cyclononatetraenyl-trimethylsilan	34
II.	<u>Die Struktur akzeptor-substituierter Cyclononatetraenyl-Anionen</u>	35
A.	Die Reaktion des <u>cis,cis,cis,trans</u> -[9]Annulen-anions mit Acylhalogeniden	35
B.	Die Deprotonierung 9-acylierter <u>cis,cis,cis,cis</u> -1,3,5,7-Cyclononatetraene <u>48a-c</u>	37
1.	Ein spezielles Enolat-Anion-System: Olefinische Nonafulvenolat bzw. [9]Annulen-anion-Struktur als Funktion von Gegenion und Lösungsmittel	37

- a) Die Reaktion von 48a-b mit Kalium-bis-trimethylsilylamid (51) 37
- b) Die Reaktion von 48a-b mit Natrium- bzw. Lithium-bis-trimethylsilylamid (52 bzw. 53) 38
- c) Die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums des Nonafulvenolats 55b, Li 41
2. Ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Ionenpaaren: Natrium-10-methyl-nonafulvenolat 55a, Na $\rightleftharpoons$ 9-Acetyl-[9]annulenanon 54a, Na 43
 - a) Die Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von 55a, Na 43
 - b) Interpretation und Vergleich thermodynamischer Parameter 46
 - c) Der Einfluß der Konzentration auf das System 55, Na $\rightleftharpoons$ 54, Na 48
3. Analogien zu den temperaturabhängigen spektralen Eigenschaften von 10,10'-Bisdimethylamino-nonafulven (16) 50
- C. Haloform-Spaltung von 9-Trichloracetyl-1,3,5,7-cyclononatetraen (48c) 53
 1. Darstellung des 9-Carhomethoxy-[9]annulenonions (63) 53
 2. Darstellung des 9-Lithiocarboxy-[9]annulenonions (65) 56
- D. Die Reaktion des cis,cis,cis,trans-[9]Annulenonions mit Chlorcyan 57
 1. Darstellung des 9-Cyan-[9]annulenonions (71) 57

E.	Akzeptor-substituierte Cyclononatetraenyl-Anionen im Vergleich zu den iso- π -elektronischen Azoninen	60
F.	^{13}C -Kernresonanzspektren	62
IV.	<u>Die Reaktivität substituierter [9]Annulenanonien</u>	68
A.	Die Reaktion mit Trimethylchlorsilan	68
1.	Darstellung von 10-Methyl- bzw. 10-Phenyl-10'-trimethylsiloxy-nonafulven (<u>74a</u> bzw. <u>74b</u>)	68
2.	Darstellung von 10-Methoxy-10'-trimethylsiloxy-nonafulven (<u>74c</u>) und 10,10'-Bistrimethylsiloxy-nonafulven (<u>74d</u>)	70
3.	Die Charakterisierung der Methylen-8,9-cis-dihydroindene <u>76a-d</u>	74
B.	Die Reaktion mit Acylierungsreagentien	77
C.	Die Reaktion mit Alkylierungsmitteln	80
D.	Die Reaktion mit Protonsäuren	81
1.	Thermodynamische Reaktionskontrolle	81
2.	Kinetische Reaktionskontrolle	83
V.	<u>Experimenteller Teil</u>	85
A.	Allgemeines	85
1.	Physikalische Meßgeräte	85
2.	Analysen, Schmelzpunkte	85
3.	Reinigung des Lösungsmittels und des Stickstoffs	86
4.	Bereitung der Basen	86
B.	Herstellung des <u>cis,cis,cis,trans</u> -[9]Annulen-anions (<u>6</u>)	86

C.	cis,cis,cis,trans-[9]Annulenanon mit Organometallchloriden	87
1.	¹ h-cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-Cyclononatetraenyl-trimethylsilan (<u>26a</u>)	87
2.	¹ h-cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-Cyclononatetraenyl-trimethyl-german (<u>26b</u>)	87
3.	¹ h-cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-Cyclononatetraenyl-trimethyl-stannan (<u>26c</u>)	88
4.	¹ h-cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-Cyclononatetraenyl-dimethyl-arsin (<u>26d</u>)	88
D.	1-Substituierte-8,9-cis-dihydroindene und deren Cycloaddukte	88
1.	1-Trimethylsilyl-8,9-cis-dihydroinden (<u>28a</u>)	88
a)	5-Trimethylsilyl-8,8,9,9-tetracyan-tricyclo-[5.2.2.0 ^{2,6}]undeca-3,10-dien (<u>30a</u>)	89
2.	1-Trimethylgermyl-8,9-cis-dihydroinden (<u>28b</u>)	89
a)	5-Trimethylgermyl-tricyclo-[5.2.2.0 ^{2,6}]undeca-3,10-dien	90
3.	1-Trimethylstannyl-8,9-cis-dihydroinden (<u>28c</u>)	90
a)	Die Trennung von <u>exo-28c</u> und <u>endo-28c</u>	90
b)	5-Trimethylstannyl-tricyclo[5.2.2.0 ^{2,6}]undeca-3,10-dien-8,9-dicarbonsäureanhydrid (<u>30c</u>)	91
4.	1-Dimethylarsin-8,9-cis-dihydroinden (<u>28d</u>)	91
a)	8,9-cis-Dihydroindenyl-trimethylarsoniumiodid (<u>31</u>)	91
E.	Versuche zur Darstellung der Cyclononatetraenyl-ylide <u>41</u> und <u>44</u>	92

1. Darstellung des Cyclononatetraenyl-trimethylarsonium-iodids (31a) 92
 - a) Cyclononatetraenyl-trimethylarsoniumiodid (31a) mit Basen 93
2. Darstellung des Cyclononatetraenyl-diphenylmethyl-phosphoniumiodids (43) 93
 - a) Cyclononatetraenyl-diphenylmethyl-phosphoniumiodid mit Basen 93
3. ¹H-Cyclononatetraenyl-trimethylsilan (26a) mit Basen 94
- F. cis,cis,cis,trans-[9]Annulen anion mit Acylhalogeniden 94
 1. 9-Acetyl-cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-cyclononatetraen (48a) 94
 2. 9-Benzoyl-cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-cyclononatetraen (48b) 95
 3. 9-Trichloracetyl-cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-cyclononatetraen (48c) 95
- G. 1-Acylierte 8,9-cis-dihydroindene und deren Cycloaddukte 95
 1. 1-Acetyl-8,9-cis-dihydroinden (49a) 95
 - a) 1-Acetyl-8,8,9,9-tetracyan-tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]-undeca-3,10-dien (50b) 96
 2. 1-Benzoyl-8,9-cis-dihydroinden (49b) 96
 - a) 1-Benzoyl-8,8,9,9-tetracyan-tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]-undeca-3,10-dien (50b) 96
 3. 1-Trichloroacetyl-8,9-cis-dihydroinden (49c) 97

a)	1-Trichloroacetyl-8,8,9,9-tetracyan-tricyclo [5.2.2.0 ^{2,6}]undeca-3,10-dien (<u>50c</u>)	97
H.	Haloform-Spaltung an 9-Trichloroacetyl- <u>cis,cis-</u> <u>cis,cis</u> -1,3,5,7-cyclononatetraen	97
1.	9-Carbomethoxy- <u>cis,cis,cis,cis</u> -1,3,5,7-cyclonona- tetraen (<u>48d</u>)	97
2.	9-Carboxy- <u>cis,cis,cis,cis</u> -1,3,5,7-Cyclononate- traen (<u>48f</u>)	98
3.	Die Valenzisomerisierungsprodukte von <u>48d</u> und <u>48f</u>	98
a)	1-Carbomethoxy-8,9- <u>cis</u> -dihydroinden (<u>49d</u>)	98
b)	1-Carboxy-8,9- <u>cis</u> -dihydroinden (<u>49f</u>)	99
I.	9-Cyan- <u>cis,cis,cis,cis</u> -1,3,5,7-cyclononatetra- en (<u>68</u>)	99
1.	1-Cyan-8,9- <u>cis</u> -dihydroinden (<u>69</u>)	100
a)	8,8,9,9-Tetracyan-tricyclo[5.2.2.0 ^{2,6}]undeca- 3,10-dien-5-carbonitril (<u>70</u>)	100
J.	Die Deprotonierung der Cyclononatetraene <u>48a-f</u>	100
1.	Darstellung der Nonafulvenolate <u>55</u>	100
a)	Die Reaktion von <u>48a</u> mit Natriumhydrid	100
b)	Die Reaktion von <u>48a</u> mit Natrium- bzw. Lithium- bistrimethylsilylamid (<u>52</u> bzw. <u>53</u>)	101
c)	Die Reaktion von <u>48b</u> mit Natrium- bzw. Lithium- bistrimethylsilylamid (<u>52</u> bzw. <u>53</u>)	102
2.	Darstellung der 9-substituierten [9]Annulen- anionen <u>54</u> , <u>63</u> , <u>65</u> , <u>71</u>	102
a)	Die Reaktion von <u>48a</u> und <u>48b</u> mit Kaliumhydrid	102

b)	Die Reaktion von <u>48a</u> und <u>48b</u> mit Kalium- bis-trimethylsilylamid (<u>51</u>)	103
c)	Die Reaktion von <u>48d</u> mit Lithium-bis-trimethylsilylamid (<u>51</u>)	103
d)	Die Reaktion von <u>48f</u> mit Lithium-bis-trimethylsilylamid (<u>53</u>)	103
e)	Die Reaktion von <u>68</u> mit Lithium-bis-trimethylsilylamid (<u>53</u>)	103
f)	Die Reaktion von <u>68</u> mit Natriumhydrid	104
K.	Die Reaktion der substituierten [9]Annulenanon- nen <u>54</u> , <u>63</u> , <u>65</u> , <u>71</u> und der Nonafulvenolate <u>55</u> mit Trimethylchlorsilan	104
1.	10-Methyl-10'-trimethylsiloxy-nonafulven (<u>74a</u>)	104
2.	10-Phenyl-10'-trimethylsiloxy-nonafulven (<u>74b</u>)	105
3.	10-Methoxy-10'-trimethylsiloxy-nonafulven (<u>74c</u>)	106
4.	10,10'-Bis-trimethylsiloxy-nonafulven (<u>74d</u>)	106
L.	Die Valenzisomerisierungsprodukte der Nonaful- vene <u>74</u>	107
1.	10-Methyl-10'-trimethylsiloxy-methylen-8,9- <u>cis</u> - dihydroinden (<u>76a</u>)	107
a)	Unabhängige Darstellung von <u>76a</u> aus <u>49a</u>	107
2.	10-Phenyl-10'-trimethylsiloxy-methylen-8,9- <u>cis</u> - dihydroinden (<u>76b</u>)	108
a)	Unabhängige Darstellung von <u>76b</u> aus <u>56b</u>	108
3.	10-Methoxy-10'-trimethylsiloxy-methylen-8,9- <u>cis</u> - dihydroinden (<u>76c</u>)	109
a)	Chromatographische Spaltung von <u>76c</u>	109

4.	10,10'-Bistrimethylsiloxy-methylen-8,9- <u>cis</u> -di- hydroinden (<u>76d</u>)	109
a)	Chromatographische Spaltung von <u>76d</u>	110
M.	Die Reaktion acylierter [9]Annulen-anionen <u>54</u> und Nonafulvenolate <u>55</u> mit Acylierungsmitteln	110
1.	<u>55a</u> ,Li bzw. <u>54a</u> ,K mit Acetylchlorid	110
2.	Chromatographische Abtrennung des Enolacetats <u>84a</u>	111
3.	Unabhängige Synthesen der Enolacetate (<u>84a</u> / <u>84a'</u>)	111
a)	Aus dem Silylenolether <u>76a</u>	111
b)	Aus dem Keton <u>49a</u>	112
4.	<u>55b</u> ,Li bzw. <u>54b</u> ,K mit Acetylchlorid	112
5.	Die Spaltung der Enolacetate <u>84a</u> / <u>84a'</u> mit n- Butyllithium	112
N.	Die Reaktion von <u>54</u> und <u>55</u> mit Alkylierungs- mitteln	113
O.	Die Reaktion mit Protonsäuren	113
1.	9H-2-Acetyl- <u>cis,cis,cis,cis</u> -1,3,5,7-Cyclonona- tetraen (<u>87</u>)	113
a)	1H-3-Acetyl-8,9- <u>cis</u> -dihydroinden (<u>88</u>)	114
2.	9H-2-Carbomethoxy- <u>cis,cis,cis,cis</u> -1,3,5,7-cyclo- nonatetraen (<u>89</u>)	114
a)	1H-3-Carbomethoxy-8,9- <u>cis</u> -dihydroinden (<u>90</u>)	115
3.	9H-2-Cyan- <u>cis,cis,cis,cis</u> -cyclononatetraen (<u>91</u>)	115
a)	1H-3-Cyan-8,9- <u>cis</u> -dihydroinden (<u>92</u>)	115
4.	Die Reaktion der Anionen <u>55a</u> ,Li, <u>63</u> ,Li und <u>71</u> ,Li mit Schwefelsäure	116

P.	Reaktionskinetische und thermodynamische Untersuchungen	116
1.	Die Isomerisierung $\underline{\underline{26c}} \rightarrow \underline{\underline{28c}}$ in Chloroform	116
2.	Die Isomerisierung $\underline{\underline{55b}}, \text{Li} \rightarrow \underline{\underline{56b}}, \text{Li}$ und $\underline{\underline{55b}}, \text{Na} \rightarrow \underline{\underline{56b}}, \text{Na}$	118
	a) Fehlerbetrachtung	120
3.	Das Gleichgewicht $\underline{\underline{55a}}, \text{Na} \rightleftharpoons \underline{\underline{54a}}, \text{Na}$ in THF	121
	a) Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit und freier Aktivierungsenergie	123
4.	Das Gleichgewicht $\underline{\underline{26c}} \rightleftharpoons \underline{\underline{32}}$	123
	a) Fehlerbetrachtung	126

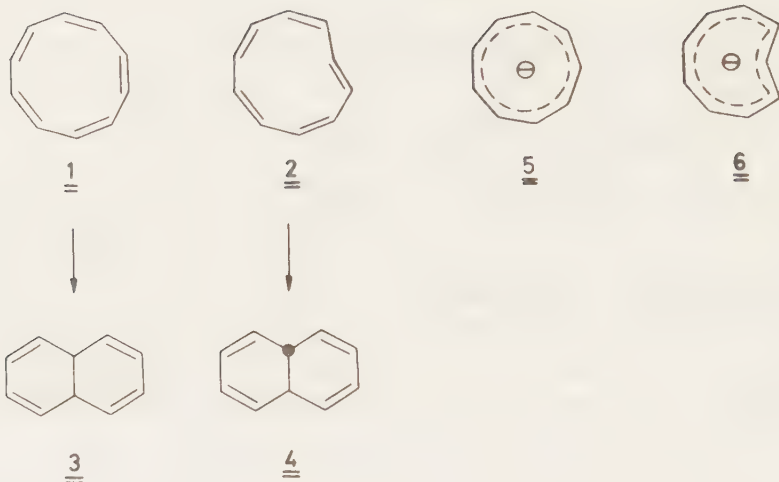
I. Einleitung und Problemstellung

A. Die Chemie der [9]Annulen-anionen

Als Annulene bezeichnet man konjugierte, monocyclische Polyene, deren Ringgröße durch die in eckigen Klammern gesetzte Zahl der (CH)-Einheiten gekennzeichnet wird ¹. Nach HÜCKEL sollten durchkonjugierte Monocyclen mit $(4n + 2)$ - π -Elektronen besonders stabil, diejenigen mit $4n$ - π -Elektronen hingegen destabilisiert sein. Die erstgenannten Verbindungen werden "Aromaten" genannt, die instabileren als "anti-aromatisch" bezeichnet ².

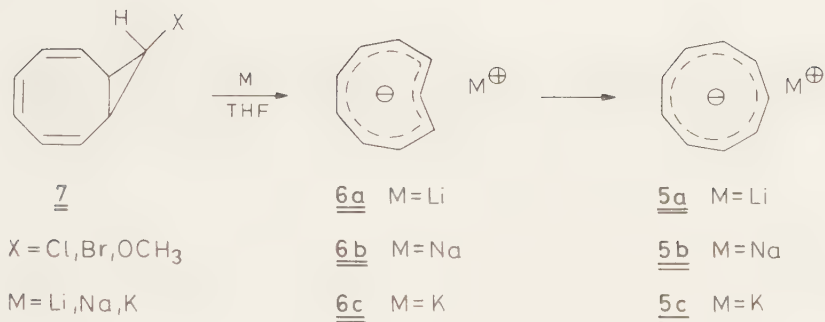
Eine systematische Suche nach aromatisch stabilisierten Verbindungen setzte ab 1945 ein. Diese experimentellen Bemühungen, die mit der Entdeckung der Kernresonanzspektroskopie einen zusätzlichen Aufschwung erlebten, führten zur Entdeckung einer Reihe von Annulenen und Annulenionen, an denen der Gültigkeitsbereich der HÜCKEL-Regel überprüft werden konnte. Als Beispiel sei das Tropylium-Kation ([7]-Annulen-kation) angeführt, welches als 6π -Elektronensystem ($n=1$) neben dem Benzol ([6]-Annulen) und dem schon länger bekannten Cyclopentadienyl-Anion ³ ([5]-Annulen-anion) als aromatisches System charakterisiert wurde.

10π -Elektronensysteme ($n=2$) als potentielle Aromaten wurden erst in den sechziger Jahren zugänglich. Bei ihnen zeigte sich deutlich die größere Tendenz von geladenen Systemen, im Vergleich mit iso- π -elektronischen neutralen Molekülen, planare, delokalisierte Strukturen auszubilden. MASAMUNE bewies, daß die Grundkörper, die Cyclodecapentaene 1 und 2, hochreaktive, nicht-planare olefinische Verbindungen ohne aromatische Stabilisierung sind ⁴. Bereits bei -10°C isomerisieren 1 und 2 in die Dihydronaphthaline 3 und 4.

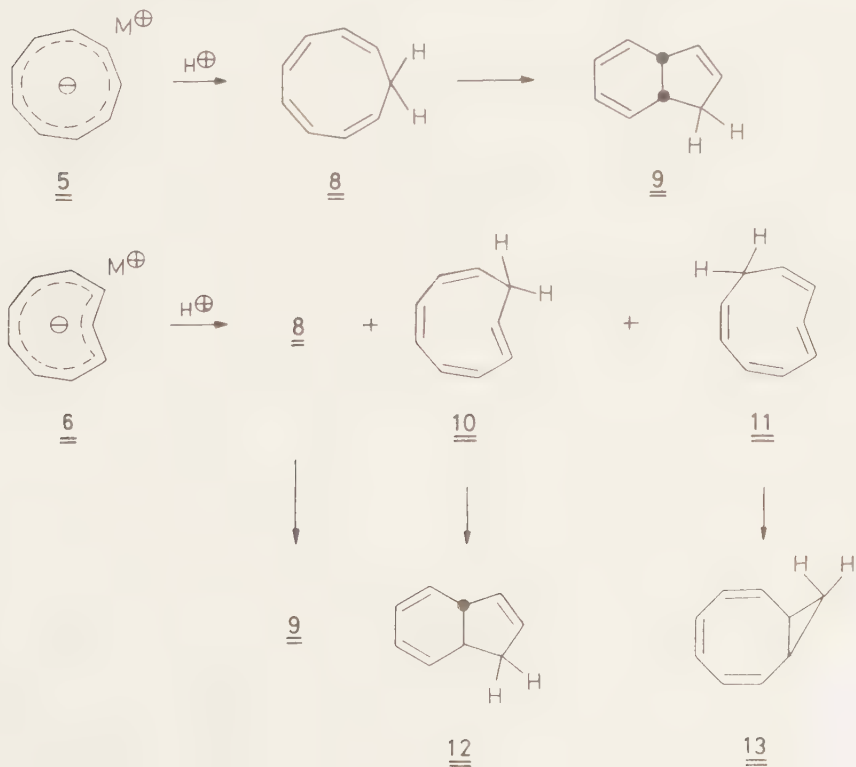


Das von KATZ ⁵ und LALANCETTE ⁶ unabhängig hergestellte all-cis-[9]Annulen^{anion} $\underline{5}$, auch Cyclononatetraenyl-Anion genannt, sowie das von BOCHE ⁷ erstmals beobachtete cis,cis,cis,trans-[9]Annulen^{anion} $\underline{6}$, sind planare, thermisch beständige Verbindungen, die die NMR-Kriterien eines Aromaten erfüllen: Die Delokalisierbarkeit der π -Elektronen im äußeren Magnetfeld erzeugt einen Ringstrom, der sich auf die chemische Verschiebung im ¹H-NMR-Spektrum auswirkt. Die Signale der Protonen außerhalb des Perimeters in $\underline{5}$ und $\underline{6}$ werden nach niederem Feld verschoben, während das innere Proton in $\underline{6}$ bei sehr hohem Feld erscheint.

$\underline{5}$ und $\underline{6}$ werden durch Reaktion von 9-anti-substituierten cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienen ($\underline{7}$) mit Alkalimetallen in Tetrahydrofuran hergestellt ^{5,6}. Wie BOCHE und Mitarbeiter ⁸ zeigen konnten, führt diese Reaktion primär zu $\underline{6}$, dessen konformative Beweglichkeit (Topomerisierung) ⁹ wie auch Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren Anion $\underline{5}$ genauer untersucht worden sind ¹⁰.



Durch Protonierung konnte die Struktur von 5 und 6 auf chemischem Weg bewiesen werden. Dabei liefert das all-cis-[9]Annulenanion (5) ausschließlich all-cis-1,3,5,7-Cyclononatetraen (8), welches bei Raumtemperatur rasch zu 8,9-cis-Dihydroinden (9) valenzisomerisierte ¹¹.

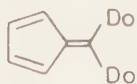


Die Protonierung des trans-Anions 6 ergab ein Gemisch von 8 und den mono-trans-Cyclononatetraenen 10 und 11¹², welche die Valenzisomerisierungsprodukte 9, das 8,9-trans-Dihydroinden (12) und das cis-Bicyclo[6.1.0]nonatrien (13) lieferten.

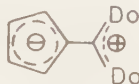
Meine Aufgabe war es, die Reaktion der [9]Annulenanonien mit anderen Elektrophilen zu untersuchen und die Eigenschaften der dabei entstehenden Produkte zu ergründen. Zum einen boten sich hier Metallorganyle an, welche aufgrund der Vielfalt ihrer Bindungsmöglichkeiten an ein cyclisches Polyolefin von Interesse sein sollten, zum anderen Substituenten, die in der Lage sind, in konjugative Wechselwirkung mit dem π -System des ungesättigten neungliedrigen Rings zu treten. Hierzu sind auch Methylen-1,3,5,7-cyclononatetraene (Nonafulvene) zu zählen.

B. Die Synthese von Nonafulvenen

Pentafulvene können durch den Einbau von Donorsubstituenten am exocyclischen Kohlenstoffatom stabilisiert werden. Diese Stabilisierung läßt sich auf eine Beteiligung der Grenzstruktur 14a am Grundzustand derartiger Verbindungen zurückführen. Es wurde gezeigt, z.B. durch Messung der Dipolmomente, daß dipolare Grenzstrukturen 14a keinen großen Beitrag zur Beschreibung des elektronischen Grundzustandes bei Pentafulvenen leisten. Eine Fülle von experimentellem Material hierzu ist in mehreren Übersichtsartikeln zusammengefaßt¹³.

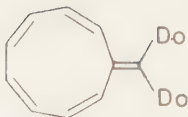


14

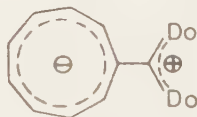


14a

Do = Donor



15

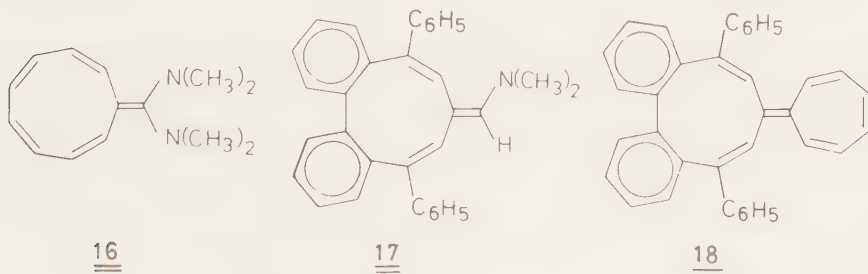


15a

Als cyclische, gekreuzt konjugierte π -Elektronensysteme stehen Pentafulvene und Nonafulvene in enger Beziehung, da man auch für die Nonafulvene 15 eine Ladungsverteilung erwarten darf, die sich durch die Grenzstruktur 15a beschreiben läßt.

Die Beteiligung einer "aromatischen" Grenzstruktur 15a bei Nonafulvenen sollte dabei mit einer Einebnung des wannenförmigen, neungliedrigen Ringes verbunden sein.

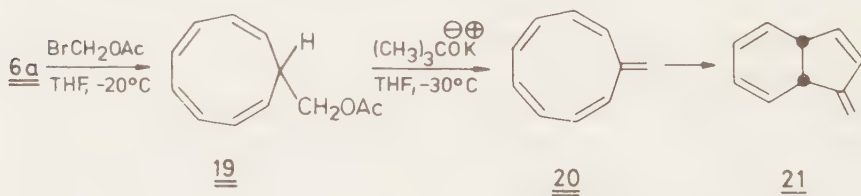
Vereinzelte wurde in der Literatur über vergebliche Versuche zur Synthese von Nonafulvenen berichtet ^{14,15}, bis HAFNER und TAPPE 1969 die Darstellung von 10,10'-Bisdimethylamino-nonafulven (16) beschrieben ¹⁶. Die bei 20°C rasche Valenzisomerisierung von 16 in ein bicyclisches Dihydroinden-Derivat ließ darauf schließen, daß auch die starken Elektronendonorguppen am exocyclischen Kohlenstoffatom keine merkliche Stabilisierung im Sinne von 15a bewirkten, so daß der Verbindung 16 eher die Eigenschaften eines Olefins zukommen. Die auffallende Temperaturabhängigkeit der spektroskopischen Eigenschaften von 16 konnte von den Autoren unbefriedigend erklärt werden. Auf diesen Sachverhalt wird in der Diskussion näher eingegangen.



Von RABINOWITZ sind eine Reihe von benzo-annellierten Nonafulvenen vom Typ 17 hergestellt worden ¹⁷. Aufgrund der Anellierung sind diese thermisch beständig. Die elektronischen Spektren sowie die Dipolmomente dieser Verbindungen sprechen für eine Beteiligung von dipolaren Grenzstrukturen am Grundzustand.

Dieses Prinzip der Erhöhung der thermischen Stabilität durch Anellierung machte sich auch GARRATT bei der Synthese von Nonaheptafulvalen-Derivaten 18 zunutze, bei denen es sich um nicht-planare, nicht-aromatische Olefine handelt ¹⁸.

In jüngster Zeit gelang NEUENSCHWANDER die Isolierung des Grundkörpers der Nonafulvene durch eine Reaktionsfolge, die sich schon bei der Synthese von Pentafulvenen bewährt hatte ¹⁹:



UV- sowie NMR-Daten von 20 weisen auf ein olefinisches Molekül nicht-planarer Geometrie hin, dessen leichter electrocyclischer Ringschluß zu 21 auch für die Abwesenheit jeglicher aromatischen Stabilisierung spricht. Durch die gleiche Arbeitsgruppe wurden kürzlich bisher vergebliche Versuche zur Darstellung von Nonaheptafulvalen durch Kurzzeit-Thermolyse geeigneter Vorstufen beschrieben ²⁰.

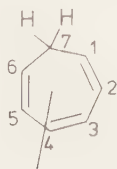
Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein synthetisch ergiebiger Weg für an der exocyclischen Doppelbindung geeignet substituierten Nonafulvenen erschlossen werden. Für dieses Vorhaben schienen substituierte [9]Annulen anionen geeignete Vorläufer zu sein. Das Studium der Eigenschaften der auf diesem Wege erhaltenen Nonafulvene sollte ein geschlosseneres Bild über die Chemie dieser, in der Literatur spärlich beschriebenen, 10- π -Elektronensysteme liefern.

II. monohapto-Cyclononatetraenyl-Derivate der IV. und V.

Hauptgruppe

A. Die hapto-Nomenklatur

Die Reaktion von Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen π -delokalisierter Carbanionen (z.B. Allyl-, Indenyl-, Cyclopentadienyl-Anionen) mit Organometallhalogeniden ist eine bewährte Methode zur Darstellung von σ - sowie π -gebundenen metallorganischen Verbindungen. Die σ -Verbindungen entstehen durch Bindung des Metalls an eines der zwei (oder mehreren) äquivalenten reaktiven Kohlenstoffatome, die π -gebundenen hingegen durch Bindung über mehrere Kohlenstoffatome des Carbanions. Nach einer von COTTON eingeführten Nomenklatur ²¹, die der Vielfältigkeit der Bindungsmöglichkeiten polyolefinischer Systeme an Metalle gerecht wird, bezeichnet man σ -gebundene Metalle als monohapto, über zwei, drei oder mehrere Kohlenstoffatome gebundene als di-, tri- oder polyhapto. Das Präfix hapto wird der Bezeichnung des Polyolefins vorgesetzt. Der Vorteil dieser Nomenklatur liegt darin, daß sie keine subjektive Beschreibung von Bindungsdetails impliziert, sondern lediglich eine topologische Strukturbeschreibung beinhaltet. Verbindung 22 wird auf diese Weise als (1-6-hexahapto-Cycloheptatrienyl) Molybdäntricarbonyl bezeichnet, unabhängig davon, ob die Bindungsverhältnisse besser durch 22a oder 22b wiedergegeben werden.



Mo(CO)₃

22 a

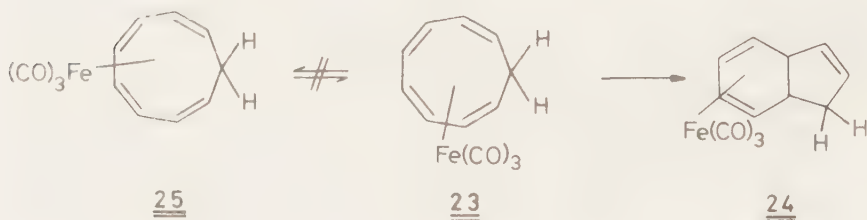


Mo(CO)₃

22 b

1. Cyclononatetraene als Metall-Liganden

Ungesättigte neungliedrige Ringsysteme sind als Komplexliganden kaum untersucht. 1973 wurde von zwei Arbeitsgruppen die Isolierung von (1-4-tetrahapto-all-cis-Cyclononatetraenyl)-Eisentricarbonyl 23 beschrieben.^{22,23} Wie bei anderen Eisentricarbonyl-Komplexen cyclischer Polyolefine²⁴, weist auch 23 eine erhöhte thermische Stabilität im Vergleich zum freien Liganden, dem all-cis-Cyclononatetraen (8), auf. Die Geschwindigkeit der Isomerisierung in den cis-Dihydroinden-Eisentricarbonyl-Komplex 24 konnte bei 101°C bestimmt werden ($k = 2.4 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger_{(101^\circ\text{C})} = 28.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)²².



Bei der Darstellung von 23 entsteht auch das symmetrische Isomere (3-5-tetrahapto-all-cis-Cyclononatetraenyl)-Eisentricarbonyl 25, welches auch isoliert werden konnte²⁵.

Unter den Reaktionsbedingungen ließ sich keine Umwandlung $\text{25} \rightleftharpoons \text{23}$ beobachten.

Die Reaktion des cis,cis,cis,trans-[9]Annulenaniums 6 mit Organometallhalogeniden (Metall = Si, Ge, Sn, As)

Bei der Umsetzung von 6 mit den Di- bzw. Trimethylmetallchloriden 27a-d in Tetrahydrofuran bei -20°C bildeten sich all-cis-3,5,7-Cyclononatetraenyl-trimethylsilan (26a), -tri-

methylgerman (26b), -trimethylstannan (26c) und -dimethylarsin (26d). Die ^1H -NMR-Spektren der Silicium-, Germanium- und Arsen-Verbindungen 26a, 26b und 26d bei -10°C (s. Abb. 1-3) sind mit einer monohapto-Struktur und einem all-cis-konfigurierten Neunring vereinbar: Neben dem Multiplett der Vinyl-Protonen H^2 - H^8 erscheint das charakteristische Triplet für H^9 bei $\delta = 3.42$ für 26a ($J = 5.5$ Hz), 3.27 für 26b ($J = 4.5$ Hz) und 3.64 für 26d ($J = 5.5$ Hz). Das jeweilige Methyl-Signal tritt als Singulett für 26a ($\delta = 0.0$) und 26d ($\delta = 0.97$) auf. Für die Germanium-Verbindung 26b erscheinen zwei Singulets bei $\delta = 0.13$ und 0.16 , der Grund hierfür ist nicht bekannt. Im Falle der Zinn-Verbindung 26c, für die aufgrund ihres thermischen Verhaltens in Lösungsmitteln mit geringem Donorvermögen eine monohapto-Struktur als gesichert gelten kann (s.S.11), geht diese wegen des dynamischen Verhaltens von 26c (s.S.14) aus dem ^1H -NMR-Spektrum bei -10°C nicht hervor.

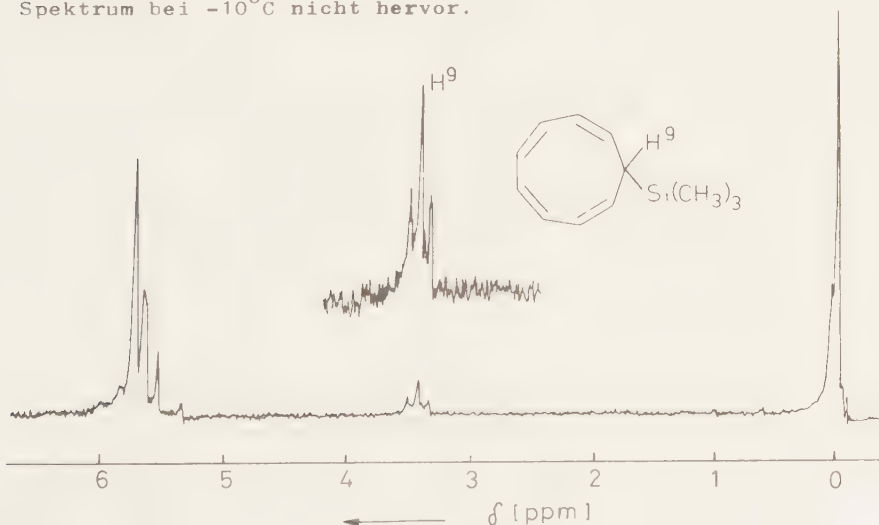


Abb. 1: ^1H -NMR-Spektrum des Cyclononatetraenyl-trimethylsilans 26a in CDCl_3 bei -10°C .

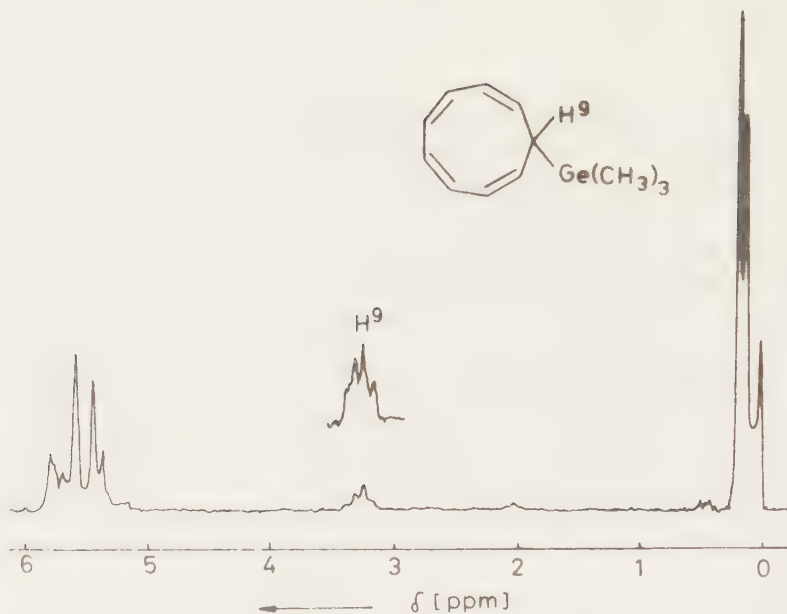


Abb. 2: ^1H -NMR-Spektrum des Cyclononatetraenyl-trimethylgermans 26b in CDCl_3 bei -10°C

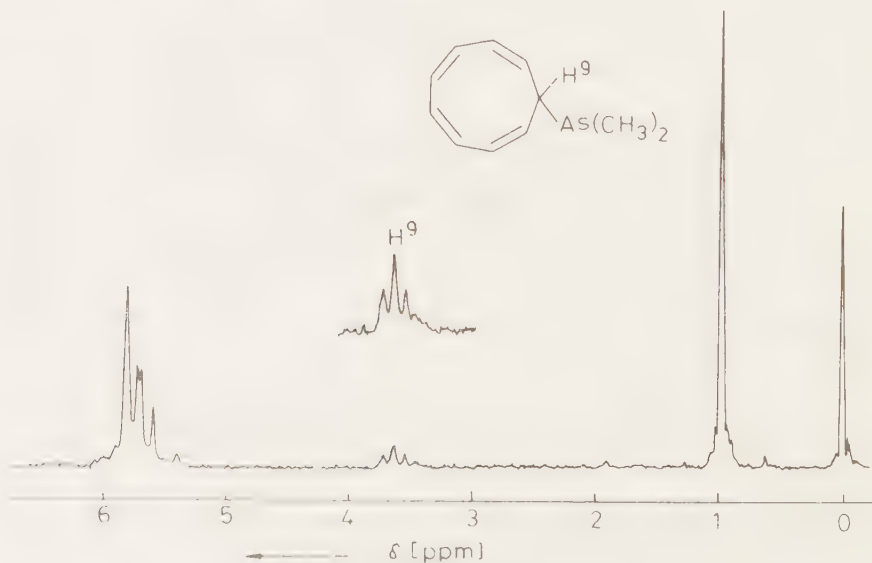
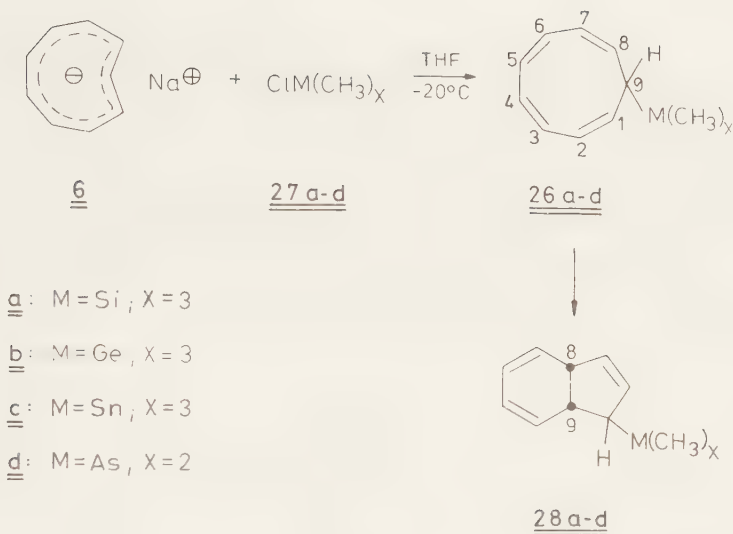


Abb. 3: ^1H -NMR-Spektrum des Cyclononatetraenyl-dimethylarsins 26d in CDCl_3 bei -10°C

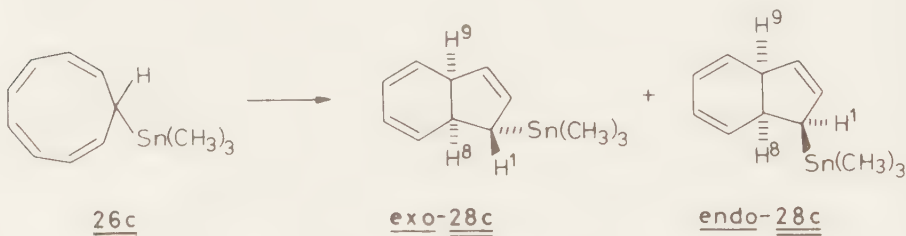


Bei Raumtemperatur erfolgt rasche Isomerisierung 26 $\rightarrow$ 28, bei der sich in allen Fällen ausschließlich die 8,9-cis-Dihydroindene 28a-d bilden. Die cis-Ringverknüpfung wird durch die Kopplungskonstanten der Brückenkopf-Protonen $J_{8,9}$ von 11-13 Hz belegt ²⁶. Die alleinige Bildung der cis-Dihydroindene ist ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen der Cyclononatetraene 26a-d in der all-cis-Konfiguration: Cyclononatetraene mit einer trans-Doppelbindung isomerisieren wesentlich rascher und zu anderen Produkten ¹² (s.S.3).

1. Die Kinetik der Isomerisierung 26c $\rightarrow$ 28c

Die Isomerisierung des Trimethylzinn-cyclononatetraens 26c in das entsprechende 8,9-cis-Dihydroindene 28c konnte durch Integration der Methyl-Signale im ¹H-NMR-Spektrum kinetisch verfolgt werden. Es entsteht dabei in Chloroform ein Gemisch von exo-1-Trimethylstannyl-8,9-cis-dihydroinden und endo-1-Trimethylstannyl-8,9-cis-dihydroinden. Die dünnschichtchromatographische Trennung dieser Isomeren an Aluminiumoxid bestätigte die aufgrund der Winkelabhängigkeit der vicinalen

Kopplungskonstante $J_{1,8}$ getroffenen strukturellen Zuordnungen⁵². Wie aus Molekülmodellen ersichtlich, ist in exo-28c (δ CH₃ 0.0, H¹ 2.18, H⁸ und H⁹ 3.30) der Diederwinkel zwischen H¹ und H⁸ ungefähr 90°, die Kopplungskonstante $J_{1,8}$ daher annähernd null. Für endo-28c (δ CH₃ 0.0, H¹ 2.60, $J_{1,8}$ 11 Hz, H⁸ und H⁹ 3.30-3.80, $J_{8,9}$ 13 Hz) beträgt dieser Winkel ungefähr 0°, was zu einer Kopplungskonstante $J_{1,8}$ von 11 Hz führt.



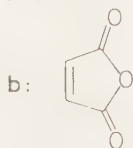
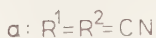
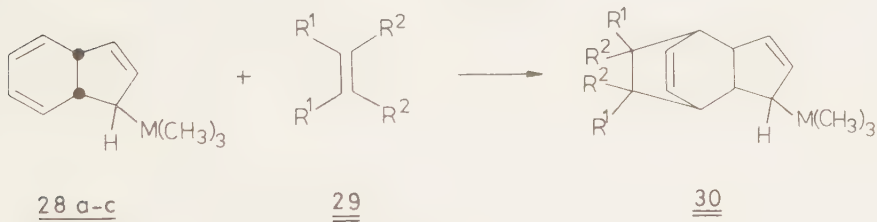
Aus der Intensität der jeweiligen Methyl-Signale im Isomeren-gemisch ließ sich auf eine Bildung von exo-28c und endo-28c im Verhältnis 62 : 38 schließen.

In Chloroform bei 35°C wurde für die Isomerisierung $\text{26c} \longrightarrow \text{28c}$ eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k = 3.6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($\Delta G^\ddagger = 21.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) ermittelt. Als Reaktion erster Ordnung verlaufend, errechnet sich daraus eine Halbwertszeit von 31 Minuten bei dieser Temperatur. Diese, im Vergleich zum all-cis-Cyclononatetraen (8)¹¹ um den Faktor zwei langsamere Isomerisierung, ist ein starker Hinweis für den kovalenten Charakter der Kohlenstoff-Zinn-Bindung von 26c in Chloroform: Wie auf Seite 1 ausgeführt, stellen ionische Metall-cyclononatetraene (d.h. [9]Annulenationen) wie z.B. 5a-c und 6a-c thermisch beständige Verbindungen dar, die auch bei mehrwöchigem Erhitzen auf >100°C nicht isomerisieren.

Es sei jetzt schon darauf hingewiesen, daß auch für 26c Solvatationsbedingungen gewählt werden können, die eine Ionisierung begünstigen und folglich die Isomerisierung in 28c nicht mehr erlauben (s.S.23).

2. Die Reaktion der 8,9-cis-Dihydroindene 28a-c mit Dienophilen

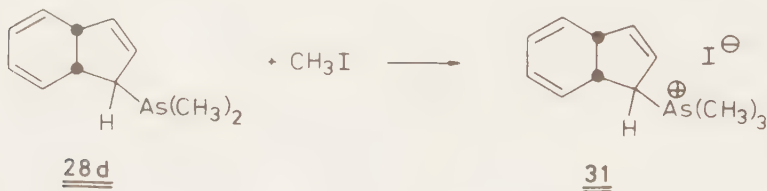
28a-c konnten auf chemischen Wege durch Abfangen mit geeigneten Dienophilen als Diels-Alder Addukte charakterisiert werden. Im Falle der Silicium-Verbindung 28a wurde als Dienophil Tetracyanethylen (29a), im Falle der Germanium- und Zinn-Verbindung 28b und 28c Maleinsäureanhydrid (29b) eingesetzt.



Für 1-Trimethylstannyl-8,9-cis-dihydroindene 28c erwies sich Tetracyanethylen als ungeeignetes Dienophil. Es bildeten sich stark gefärbte Lösungen, die einen Elektronentransfer vom Metall auf das Dienophil vermuten ließen. Derartige Reaktionen zwischen Zinnorganyle und Elektronenakzeptoren sind in der Literatur beschrieben ²⁷.

3. Die Reaktion von 1-Dimethylarsin-8,9-cis-Dihydroinden 28d mit Methyljodid

Im Falle der Arsen-Verbindung 28d gelang es nicht, ein Diels-Alder-Addukt vom Typ 30 zu isolieren. Zur Charakterisierung wurde deshalb die Alkylierung mit Methyljodid durchgeführt, wobei sich das Methojodid 31 in 93 % Ausbeute bildete.



Onium-Salze wie 31 bzw. deren valenzisomeren Neunringe 31a, sind als Vorstufen für Cyclononatetraenyl-Ylide⁴⁴ von Bedeutung (s.S.31).

C. Dynamisches Verhalten

1. Das temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektrum von monohapto-Cyclononatetraenyl-trimethylstannan $^1\text{h-C}_9\text{H}_9\text{-Sn}(\text{CH}_3)_3$ (26c)

Im Gegensatz zu all-cis-1,3,5,7-Cyclononatetraenyl-trimethylsilan (26a), -trimethylgerman (26b) und -dimethylarsin (26d), deren ^1H -NMR-Spektren in Chloroform (s.S.9) zwischen -70°C und $+40^\circ\text{C}$ keinerlei temperaturabhängige Veränderungen aufweisen, zeigt dasjenige der entsprechenden Zinn-Verbindung 26c unter gleichen Bedingungen reversible Veränderungen, die auf dynamisches Verhalten deuten²⁸.

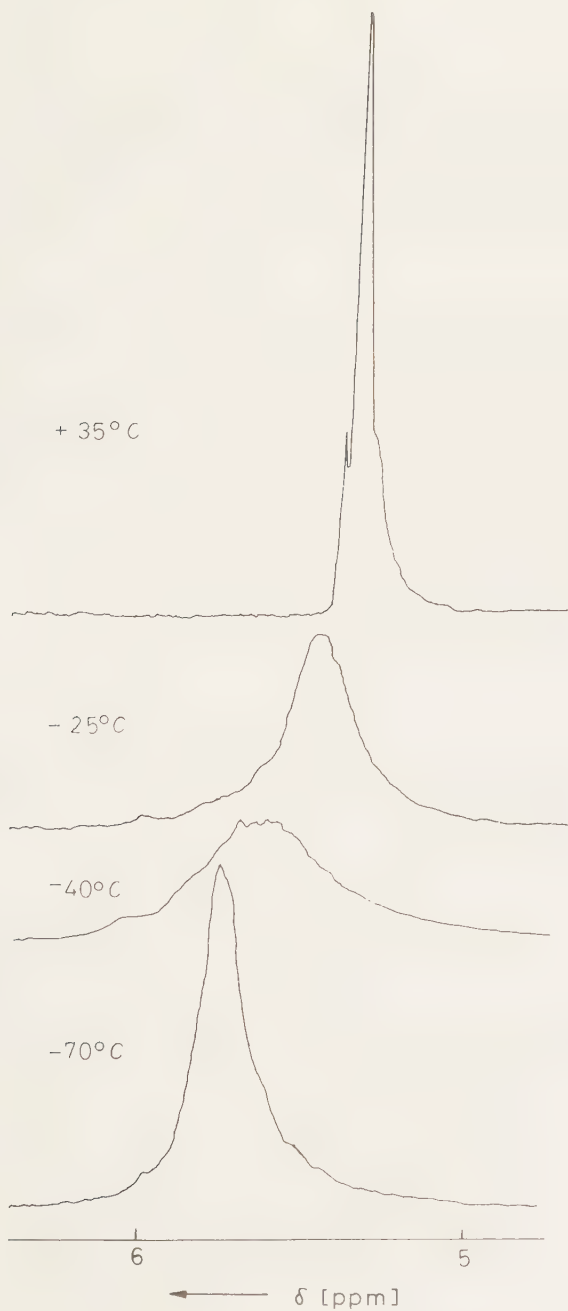


Abb. 4: ^1H -NMR-Spektrum des Cyclononatetraenyl-trimethylstannans (26c) in CDCl_3 bei verschiedenen Temperaturen.

In Deuteriochloroform bei Raumtemperatur zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von 26c ein scharfes Singulett für die Ring-Protonen $\text{H}^1\text{-H}^9$ bei $\delta = 5.33$ (Halbwertsbreite 2 Hz), s. Abb. 4. Auffallend an der Signalförm ist die leichte Verbreiterung an der Basis (s. hierzu S. 27).

Mit abnehmender Temperatur beobachtet man eine Signalverschiebung nach niederem Feld und eine gleichzeitige Signalverbreiterung, die ein Maximum bei ca. -35°C erreicht ($\delta = 5.53$, Halbwertsbreite 25 Hz). Kühlt man weiter ab, so beobachtet man eine Verschärfung des Signals bis -70°C , die durch das Einfrieren des Lösungsmittels gegebene Grenze. Wie durch Tieftemperatur-Spektren in Fluorotrichlormethan oder Pentan gezeigt werden konnte, erreicht die Tieffeldverschiebung bei $\delta = 5.70$ einen Grenzwert. Unabhängig von diesen Temperaturänderungen ist das Singulett der Trimethylzinn-Protonen bei $\delta = 0.15$ mit den durch die magnetischen Zinn-Isotopen verursachten Satelliten-Seitenbanden ($J^{117,119}\text{Sn-C-}^1\text{H} = 51 \text{ Hz}$).

Das Raumtemperatur-Spektrum läßt sich am besten durch eine Wanderung der monohapto (im folgenden als ^1h abgekürzt) -gebundenen, metallorganischen Gruppe um die Ringperipherie beschreiben, so daß sämtliche Ring-Protonen einem raschen Austausch ihrer magnetischen Umgebung unterliegen. Es handelt sich hierbei um eine entartete Umlagerung, da durch die Verschiebung des Metalls immer das gleiche Produkt entsteht. Die Austauschgeschwindigkeit k ist im Vergleich zur Differenz der chemischen Verschiebung der verschiedenen Ringpositionen sehr rasch ($k \gg \Delta\delta$), so daß nur ein koalesziertes Mittelwertsignal für alle Positionen verschiedener Larmor-Frequenz registriert wird. Die Austauschgeschwindigkeit k nimmt mit der Temperatur ab. Sobald k und $\Delta\delta$ von vergleichbarer Größenordnung werden ($k \sim \Delta\delta$), sollte man statt dem gewichteten Mittelwertsignal der Protonen $\text{H}^1\text{-H}^9$ zwei Signale beobachten: Dasjenige für die acht olefinischen Protonen $\text{H}^1\text{-H}^8$ und das für das einzelne Methin-Proton H^9 . Aufgrund des ungünstigen Intensitätsverhältnisses und der durch

den Austausch bedingten Signalverbreiterung wird H^9 im Spektrum nicht sichtbar. Man beobachtet aber die mit der Verlangsamung des Austauschvorganges gekoppelte Tieffeldverschiebung der acht olefinischen Protonen H^1-H^8 , bis in den Bereich um $\delta = 5.70$, wo auch die acht olefinischen Protonen von 26a, 26b und 26d absorbieren.

Bei genügend tiefen Temperaturen (-100°C) sollte es schließlich möglich sein, das Spektrum der "statischen Struktur" 26c zu beobachten ($k \ll \Delta\delta$). Dies ist bei 26c aufgrund experimenteller Schwierigkeiten jedoch nicht möglich. Die Gewichtung der Signale erlaubt aber, die Lage des H^9 -Signals im Tieftemperatur-Spektrum von 26c bei $\delta = 2.75$ vorauszusagen. Im Falle der Silicium-, Germanium- und Arsen-Verbindungen (26a, 26b und 26d) ist diese Situation schon bei Raumtemperatur erreicht: Auch bei der durch die Valenzisomerisierung zu 28 gegebenen höchsten Temperatur von $+40^\circ\text{C}$ zeigen diese ^1H -NMR-Spektren, die einer "statischen Struktur" entsprechen (s.S.9). Wie bei den entsprechenden monohapto-Cyclopentadien und Cycloheptatrien-Metall-Verbindungen zeigt sich somit auch in der Cyclononatetraen-Reihe, daß die Geschwindigkeit dieser Metallotropie mit dem Atomgewicht des wandernden Metalls ansteigt ²⁸.

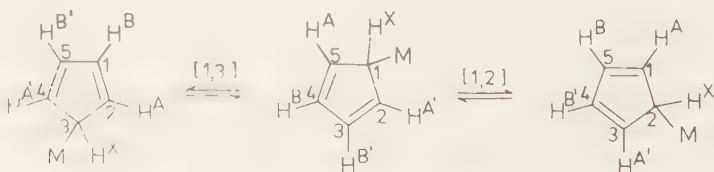
2. Vergleich mit dem dynamischen Verhalten entsprechender Cyclopentadienyl-Verbindungen

Vergleicht man die ^1H -NMR-Spektren der Neunring-Verbindungen 26a-d mit denen der entsprechenden Cyclopentadien-Verbindungen ²⁸, dann zeigt sich, daß bei den $(^1\text{h-C}_9\text{H}_9)\text{M}(\text{CH}_3)_x$ -Verbindungen 26a-d die Wanderung der metallorganischen Gruppierung $\text{M}(\text{CH}_3)_x$ eine höhere Aktivierungsenergie erfordert als bei den entsprechenden $(^1\text{h-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CH}_3)_x$ -Verbindungen. So ist für die Metallotropie bei $(^1\text{h-C}_5\text{H}_5)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $(^1\text{h-C}_5\text{H}_5)\text{-Ge}(\text{CH}_3)_3$ eine Aktivierungsenergie von 13 kcal mol^{-1} bzw.

9.2 kcal mol⁻¹ bestimmt worden, während sich der entsprechende Vorgang bei (¹H-C₉H₉)Si(CH₃)₃ 26a und (¹H-C₉H₉)Ge(CH₃)₃ 26b NMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur nicht erfassen läßt. Die Aktivierungsenergie bei den Neunring-Derivaten 26a und 26b muß also um mindestens 8 kcal·mol⁻¹ bzw. 11 kcal·mol⁻¹ größer sein. Im Gegensatz zum quasi-planaren Cyclopentadien-Ring ist die im Übergangszustand notwendige Einebnung des Cyclonona-tetraen-Gerüsts energetisch teurer und damit wohl für den Unterschied verantwortlich.

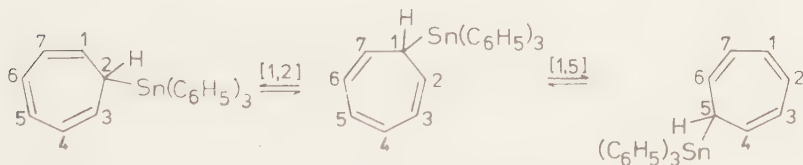
3. Metallotropie bei ¹H-Cyclopentadienyl und ¹H-Cyclohepta-trienyl-Metallorganyl-Verbindungen.

An ¹H-Cyclopentadienyl-Metallverbindungen (¹H-C₅H₅)MR_x wurden entartete Umlagerungen, die durch eine rasche Wanderung des Metalls um das Cyclopolyolefin-Gerüst zustande kommen, zum ersten Mal beobachtet ²⁹ und in den letzten fünfzehn Jahren eingehend studiert ²⁸. Es zeigte sich auch hier, daß die temperaturabhängige NMR-Spektroskopie die Methode der Wahl zur Untersuchung solcher Prozesse darstellt. Nach den ersten qualitativen Beobachtungen dieser Vorgänge konzentrierten sich die Bemühungen auf die Bestimmung der Aktivierungsparameter sowie auf den Mechanismus dieser Metall-Verschiebungen. Es kommen hier intramolekulare, synchrone Verschiebungen (sigmatrope Umlagerungen) in Frage, aber auch intermolekulare Dissoziations-Rekombinationsprozesse. Bei dem intramolekularen Verlauf ist bei den Cyclopentadienyl-Verbindungen die Möglichkeit einer 1,2- sowie einer 1,3-Verschiebung gegeben.



Durch eine unterschiedlich rasche Verbreiterung der A- bzw. B-Protonen im AA'BB'-Teilspektrum läßt sich zwischen diesen beiden Möglichkeiten unterscheiden. Voraussetzung dafür ist die eindeutige Zuordnung der AA'BB'-Signals im "Tiefemperatur-Spektrum". Auf diese Weise konnte eine 1,2-Verschiebung für Si-, Ge-, Fe- und Ru-¹H-Cyclopentadienyle bewiesen werden²⁸. Eine solche Verschiebung läßt sich aufgrund des Prinzips der geringsten strukturellen Veränderung ("principle of least motion") wie aufgrund von Orbitalsymmetrie-Argumenten voraussagen. Nach den Orbitalsymmetrieregeln³⁰ sollte eine suprafaciale 1,5-Verschiebung, die der 1,2-Verschiebung in einem Fünfring entspricht, thermisch erlaubt sein.

Mit der Synthese von ¹H-Cycloheptatrienyl-Trimethylstannan wurde ein System zugänglich, bei dem die Entartung von "least motion"- und Orbitalsymmetrie-Produkt aufgehoben ist³¹.

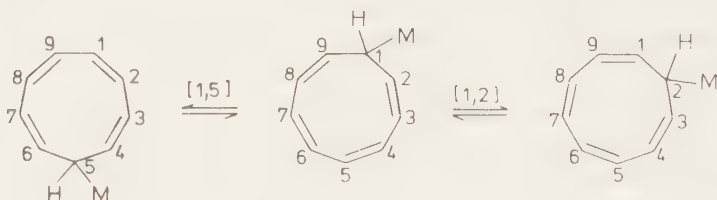


Wie anhand unterschiedlicher Verbreiterung der Vinylprotonen-Signale im temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektrum sowie durch Sättigungsübertragungsexperimente durch LARRABEE gezeigt werden konnte, erfolgt in diesem System die Umlagerung im Sinne einer Orbitalsymmetrie-kontrollierten 1,5-Verschiebung³¹. Ähnliche Beobachtungen sind an 1-Trimethylstannyl-2,4-cycloheptadien gemacht worden³².

4. Alternative Möglichkeiten für die Metallotropie bei ¹h-Cyclononatetraenyl-Metallorganenylen 26a-d.

a) Intramolekulare Umlagerung

Setzt man voraus, daß für das dynamische Verhalten von ¹h-Cyclononatetraenyl-trimethylstannan (26c) ein intramolekularer Substituentenwechsel verantwortlich ist, so erscheint eine 1,2-Verschiebung wahrscheinlich. Sie ist mit der geringsten strukturellen Veränderung verbunden und zugleich Orbitalsymmetriee erlaubt.



Alternativ bietet sich eine ebenfalls symmetrieeerlaubte 1,5-Verschiebung an. Während dieser Prozeß mit einer Änderung der magnetischen Umgebung aller Ringpositionen verbunden wäre, ändert sich bei der 1,2-Verschiebung die magnetische Umgebung von Kohlenstoffatom 6 nicht. Man sollte also auch hier durch eine unterschiedlich rasche Verbreiterung der Kernresonanzsignale im Gebiet des langsamen Austausches ($k \ll \Delta\delta$) zwischen diesen Möglichkeiten unterscheiden können.

Eine dritte, nicht ausschließbare Möglichkeit ist die einer nicht gezielten Wanderung, die sich aus den beiden zuvor genannten oder auch anderen zusammensetzen kann. Gemeinsam ist diesen intramolekularen, sigmatropen Verschiebungen, daß sie als konzertierte Reaktionen einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung gehorchen ³³.

Als weitere Möglichkeit einer nicht gezielten intramolekularen Wanderung muß auch ein Ionisationsvorgang in Betracht gezogen werden, bei dem eine "inneres"- oder Kontaktionenpaar als Zwischenstufe auftritt.

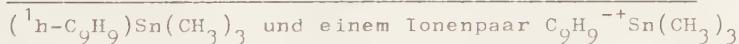
Obwohl es deutliche Hinweise auf eine intramolekulare Metallotropie von 26c in Lösungsmitteln geringen Donorvermögens wie Pentan, Chloroform oder Fluortrichlormethan gibt (s.S.16), läßt sich eine Entscheidung zwischen den genannten Möglichkeiten nicht treffen. Voraussetzung hierzu wäre eine Signalmzuordnung im "Tiefemperatur-Spektrum" von 26c.

b) Intermolekulare Umlagerung

Für den beobachteten Austauschvorgang kommt aber auch ein intermolekularer Dissoziations-Rekombinations-Prozeß in Frage. Für einen solchen nicht-konzertierten Vorgang erwartet man ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter oder höherer Ordnung und das Auftreten abfangbarer Zwischenstufen. Außerdem sollte die Reaktionsgeschwindigkeit außer durch das Lösungsmittel und durch Katalysatoren auch durch die Konzentration beeinflusbar sein ¹³.

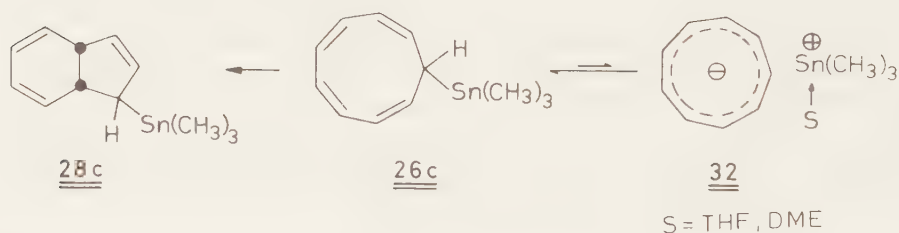
5. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Metallotropie

a) Ein dynamisches Gleichgewicht zwischen kovalentem



Um zwischen intra- und intermolekularer Metallotropie bei Cyclononatetraenyl-trimethylstannan (26c) unterscheiden zu können, wurden die ¹H-NMR-Spektren in Lösungsmitteln verschiedener Donizität ³⁴ aufgenommen. Dabei beobachtete man eine deutliche Abhängigkeit der Linienform, selbst wenn Lösungsmittel nur mittlerer Donizität wie Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan verwendet wurden. Es zeigte sich nämlich, daß bei gleicher Temperatur die Geschwindigkeit der Metallotropie mit dem Donorvermögen des Lösungsmittels ansteigt. Dies ging aus dem Vergleich der Halbwertsbreite des Ring-Protonensignals von 26c in Lösungsmitteln verschiedener Donizität, z.B. bei -35°C, hervor: Während in Chloroform die Halbwertsbreite 25 Hz beträgt, findet man in Dimethoxyethan nur 3 Hz.

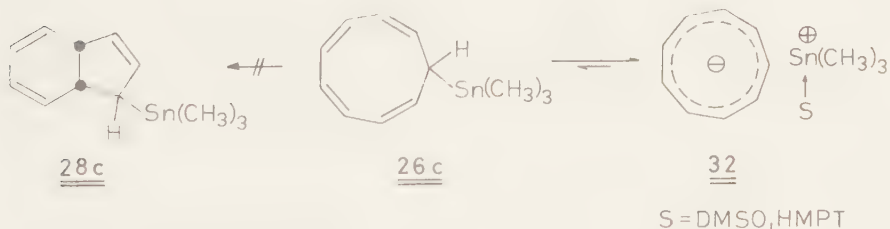
Diese Beobachtung und auch die Tatsache, daß - im Gegensatz zum Verhalten von 26c in Pentan oder Chloroform (s.S.16) - in Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan keine Tieffeldverschiebung des Ring-Protonensignals von 26c bis -60°C bemerkbar ist (s.S.29, Tab.2), lassen auf einen intermolekularen Substituentenaustausch in diesen Lösungsmitteln schließen. Das Ionenpaar 32 wird dabei durch die auf S.23 beschriebenen Versuche als Zwischenstufe nahegelegt, von dem unter diesen Solvatationsbedingungen jedoch nur eine Minimalkonzentration im Gleichgewicht mit 26c vorliegt.



Lösungsmittel (S)	Donizität ³⁴	$\delta_{\text{Ring-H}}$	$\delta_{\text{Sn(CH}_3)_3}$	J (Sn-C-H)
Chloroform (CHCl ₃)	-	5.33	0.15	51
Tetrahydrofuran (THF)	20	5.35	0.18	51
Dimethoxyethan (DME)	24.4	5.33	0.20	55
Dimethylformamid (DMF)	26.6	6.42	0.37	62
Dimethylsulfoxid (DMSO)	29.8	6.72	0.38	65
Hexamethylphosphor- säuretriamid (HMPT)	38.8	6.70	0.48	71

Tab.1: ^1H -NMR-Daten für $(^1\text{h-C}_9\text{H}_9)\text{Sn(CH}_3)_3$ 26c in Abhängigkeit vom Lösungsmittel; Tetramethylsilan als interner Standard bei 37°C . Als Vergleich sei die Resonanz von Cyclononatetraenyl-Lithium (5a) in Dimethoxyethan bei $\delta = 6.77$ angegeben ³⁵.

Geht man zu Lösungsmitteln hoher Donizität über, so registrierte man eine stete Verschiebung des Signals der Ring-Protonen aus dem Olefinbereich in das für das [9]Annulenanion charakteristische Gebiet nahe $\delta = 7^{35}$ (s.Tab.1). Diese Ergebnisse belegen ein Gleichgewicht zwischen einer $(^1\text{h-C}_9\text{H}_9)\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ -Spezies (26c) mit kovalenter Kohlenstoff-Zinn-Bindung und einem Ionenpaar $\text{C}_9\text{H}_9^{-}\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ 32, in dem der kationische Teil durch das Solvens stabilisiert ist. In Dimethylsulfoxid oder Hexamethylphosphorsäuretriamid ist die ionische Form bevorzugt, während in Lösungsmitteln mit geringerem Solvatationsvermögen die kovalente Form überwiegt. Diese Interpretation wird auch durch die Beobachtung gestützt, daß 26c in Chloroform bei Raumtemperatur rasch zu 28c valenzisomerisiert (s.S.12), während in Dimethylsulfoxid oder Hexamethylphosphorsäuretriamid unter gleichen Bedingungen diese Reaktion nicht mehr stattfindet.



Der Austausch zwischen 26c und 32 ist auf der Zeitskala der NMR-Meßmethode sehr schnell: Auch bei tiefen Temperaturen gelingt es nicht, die beiden Gleichgewichtspartner getrennt zu beobachten. Bei einer Meßfrequenz von 60 MHz beobachtete man stets ein zeitlich gemitteltes Signal, dessen Lage von der Population der beiden Spezies 26c und 32 abhängt.

Aus Tabelle 1 wird ersichtlich, daß in einem Lösungsmittelgemisch dessen Donorvermögen zwischen dem von Dimethoxyethan und Dimethylformamid liegt, die freie Enthalpiedifferenz ΔG^0

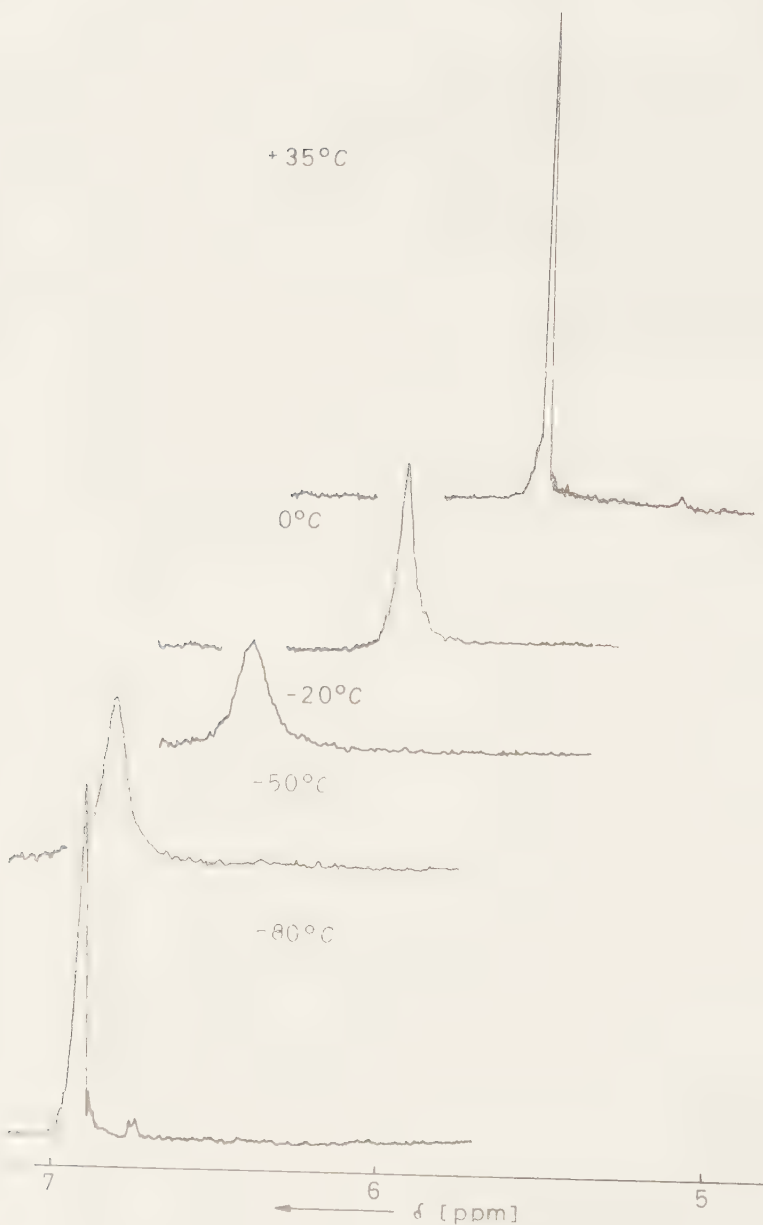


Abb. 5: Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von ^1h -Cyclononatetraenyl-trimethylstannan (26c) im Lösungsmittelgemisch DME : DMF = 2 : 1.

zwischen $\underline{\underline{26c}}$ und $\underline{\underline{32}}$ ein Minimum erreichen sollte. Diese Situation, bei der beide Spezies etwa gleich populiert sind, konnte durch ein 2:1-Gemisch aus Dimethoxyethan und Dimethylformamid angenähert werden, s. Abb. 5. In diesem Gemisch läßt sich die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts $\underline{\underline{26c}} \rightleftharpoons \underline{\underline{32}}$ bestimmen: Während bei Raumtemperatur die kovalente Form $\underline{\underline{26c}}$ überwiegt, verschiebt sich mit abnehmender Temperatur das Gleichgewicht zugunsten der ionischen Spezies $\underline{\underline{32}}$.

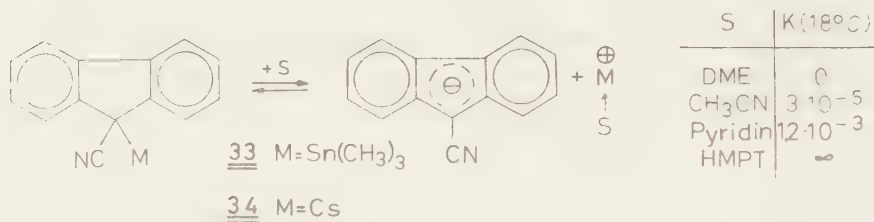
Aufgrund der stärkeren Solvation von Ionen im Vergleich zu Molekülen mit geringerer Ladungstrennung ist der Dissoziationsvorgang mit einer negativen Solvatationsentropie verbunden³⁶. Bestimmt man die Gleichgewichtskonstante K bei verschiedenen Temperaturen und trägt nach van't Hoff $\ln K$ gegen $1/T$ auf, so lassen sich die Enthalpie- und Entropiedifferenzen der Gleichgewichtspartner ermitteln: $\Delta H^0 = -8.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^0 = -31$ Clausius.

Damit liefert die Temperaturabhängigkeit dieses Molekül-Ionenpaargleichgewichts neben dem Solvens Einfluß einen zweiten Beweis für die Dissoziation und damit für den intermolekularen Austausch der $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen.

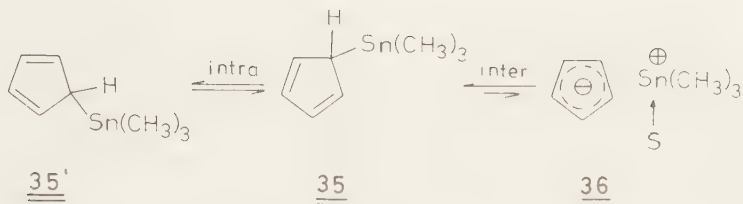
b) Dissoziationsvermögen von $\text{RSn}(\text{CH}_3)_3$ -Verbindungen

BELETSKAYA und REUTOV konnten 1978 zeigen, daß Trimethylzinn-Verbindungen in Lösungsmitteln genügend großer Donizität ionisieren bzw. dissoziieren³⁷. Dabei ist das Ausmaß der Dissoziation in einem bestimmten Lösungsmittel eine Funktion der Stabilität des entstehenden Carbanions. Eine Parallele hierzu kann in der Trennung von Kontaktionenpaaren in solvens-getrennte Ionenpaare gesehen werden, die ebenfalls durch die Stabilität des entstehenden Carbanions beeinflusst wird³⁶. So erweist sich das UV-Spektrum von 9-Trimethylstannyl-9-cyan-fluoren ($\underline{\underline{33}}$) in Hexamethylphosphorsäuretriamid als identisch mit dem-

jenigen des Cäsium-9-cyan-fluorenids (34) im gleichen Lösungsmittel, was in beiden Fällen auf die Dissoziation zu einem Solvens-getrennten Ionenpaar deutet. Das gleiche Ergebnis konnte durch konduktometrische und kinetische Studien erbracht werden.



Auch in Lösungsmitteln, die keine direkte Beobachtung der Ionen in meßbaren Konzentrationen erlaubten, konnte ihre Bildung durch stereochemische Studien bewiesen werden. So racemisiert optisch aktives (1-Methyl-3-phenyl-indenyl)-trimethylstannan in Lösungsmitteln so geringer Donizität wie Benzol oder Methylenchlorid mit beachtlicher Geschwindigkeit, was von den Autoren auf die intermediäre Bildung von Ionenpaaren zurückgeführt wird. Diese Situation ist somit vergleichbar mit dem Verhalten von (1¹H-C₁₀H₇)₂Sn(CH₃)₃ (36) in Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan (s.S.21), wo der intermolekulare Austausch über eine geringe Konzentration an Ionenpaar 32 abläuft. Ähnliche Ergebnisse wurden in unserer Arbeitsgruppe bei 1-Trimethylstannylcyclopentadien (35) gefunden ³⁸. Bislang war das dynamische Verhalten dieser Verbindung als intramolekularer, der Orbital-symmetrie- bzw. dem "principle of least motion"-gehorchender Prozeß zu verstehen (s.S.19). In Lösungsmitteln niedriger Donizität wie Chloroform, Difluordichlormethan, Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan ließ sich dies u.a. NMR-spektroskopisch mit Hilfe der Satellitenbanden des Signals der fünf Cyclopentadien-Protonen ($\delta = 5.92$) zeigen. Sie werden durch die ^{117,119}Sn-C-¹H-Kopplung (J = 22 Hz) verursacht.



Fügte man einer Tetrahydrofuran-Lösung von 35 jedoch 0.85 Moläquivalente Hexamethylphosphorsäuretriamid hinzu, so beobachtete man eine Verschiebung der Satellitensignale. Temperaturerniedrigung führte schließlich zur Koaleszenz mit dem Hauptsignal bei -61°C . Zunehmende Konzentration an Donor-Solvens wie auch Temperaturerniedrigung verursachen eine zunehmende Verschiebung des Gleichgewichts $\underline{35} \rightleftharpoons \underline{36}$ zugunsten einer geringen Konzentration des Ionenpaares 36, und somit zu einem intermolekularen Substituentenaustausch⁴⁰.

Dieses Verhalten von 35 steht mit bekannten Ionenpaareffekten im Einklang und entspricht den auf S.21 beschriebenen Beobachtungen an der entsprechenden Neunring-Zinn-Verbindung 26c in Tetrahydrofuran und Dimethoxyethan. Im Falle von 26c ließ sich das Gleichgewicht in Hexamethylphosphorsäuretriamid oder Dimethylsulfoxid ganz auf die Seite des Ionenpaares 32 verschieben, was auf eine leichtere Ionisierung von 26c im Vergleich zu 35 weist. Dies ist gleichbedeutend mit einer größeren thermodynamischen Stabilität des [9]Annulen-anions (5) im Vergleich zum [5]Annulen-anion. Dieser Sachverhalt bestätigt die Beobachtungen von LALANCETTE⁶ und COX³⁵, die aufgrund von Gleichgewichtsmessungen bzw. Ionenpaarstudien zum gleichen Ergebnis gelangten.

c) J ($^{117}, ^{119}\text{Sn}-\text{C}-^1\text{H}$) Kopplungskonstanten als Kriterium für strukturelle Veränderungen

¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte $^{119}\text{Sn}-\text{C}-^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten geben Aufschluß über den Solvationszustand Zinn-organi-

scher Verbindungen ³⁹. So beobachtete man eine Zunahme der Kopplungskonstante beim Übergang von einem inerten Lösungsmittel zu einem Lösungsmittel größerer Donorwirkung. Ein solcher Gang wird auch aus Tabelle 1, S.22 ersichtlich, in der die Kopplungskonstanten der magnetischen ^{117,119}Sn-Isotope mit den Protonen der Methylgruppen im System $\underline{\underline{26c}} \rightleftharpoons \underline{\underline{32}}$ angeführt sind. Während die Kopplungskonstante in Chloroform oder Tetrahydrofuran einen für tetraedrische $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppen charakteristischen Wert von 51 Hz aufweist, steigt dieser in Hexamethylphosphorsäuretriamid auf 71 Hz an, was auf ein trigonal bipyramidal koordiniertes Zinnatom mit planarer $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe schließen läßt ³⁹. Bei den zwischen diesen Extremwerten liegenden Kopplungen handelt es sich um Mittelwerte, deren Größe von der Lage des Gleichgewichts $\underline{\underline{26c}} \rightleftharpoons \underline{\underline{32}}$ abhängt. Dieser Sachverhalt wird durch die Temperaturabhängigkeit dieser Kopplungskonstante im Lösungsmittelgemisch Dimethoxyethan : Dimethylformamid = 2:1 gestützt, deren Wert bei Raumtemperatur 56 Hz beträgt und mit abnehmender Temperatur eine stete Vergrößerung bis zu einem Wert von 70 Hz bei -80°C erfährt.

Kopplungen zwischen den magnetischen Zinnisotopen und den Ringprotonen in $\underline{\underline{26c}}$ lassen sich in Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder noch stärkeren Donorsolventien nicht beobachten. Lediglich in Chloroform zeigt das Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektrum (s. Abb. 4, S. 15) eine Verbreiterung an der Basis, die auf Satelliten-Seitenbanden zurückzuführen ist. Die Größe dieser Kopplung von 6-8 Hz erscheint plausibel, wenn man berücksichtigt, daß es sich um eine über neun Protonen gemittelte Kopplung handelt. Bei Cyclopentadienyl-trimethylstannan ($\underline{\underline{25}}$) beträgt die entsprechende, über nur fünf Protonen gemittelte Kopplung, 22 Hz (s. S. 26).

Das Auftreten einer solchen Kopplung für $(^1\text{h}-\text{C}_9\text{H}_9)\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ $\underline{\underline{26c}}$ in Chloroform belegt ebenfalls die intramolekulare Metallotropie in diesem Lösungsmittel.

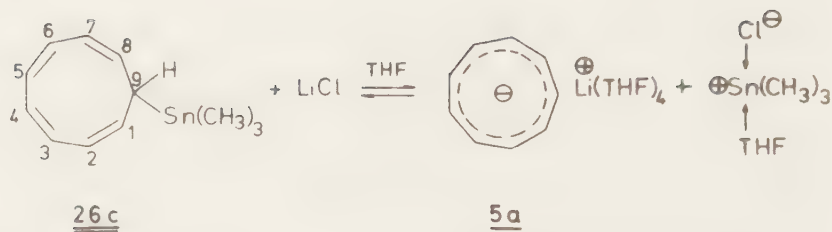
6. Der Einfluß von Lithiumchlorid auf die Metallotropie

Der erhebliche Einfluß von Lösungsmitteln verschiedener Donorizität auf die Geschwindigkeit der Metallotropie in 26c veranlaßte die Untersuchung von katalytischen Effekten durch Salze. Hierzu wurde eine 0.4 M Tetrahydrofuran-Lösung von 26c hergestellt, die ein Moläquivalent Lithiumchlorid (bezogen auf 26c) enthielt. Die ^1H -NMR-Daten bei verschiedenen Temperaturen und diejenigen einer Vergleichslösung ohne Lithiumchlorid sind in Tabelle 2 angeführt.

Temp. (°C)	ohne Lithiumchlorid			mit Lithiumchlorid		
	$\delta_{\text{Ring-H}}$	$\delta_{\text{Sn}(\text{CH}_3)_3}$	$J(\text{Sn}-^1\text{H})$	$\delta_{\text{Ring-H}}$	$\delta_{\text{Sn}(\text{CH}_3)_3}$	$J(\text{Sn}-^1\text{H})$
+ 36	5.33	0.18	51	5.77	0.34	61
0	5.35	0.18	51	6.03	0.38	61
- 25	5.35	0.18	51	6.28	0.41	62
- 55	5.37	0.18	51	6.48	0.43	65

Tab.2: ^1H -NMR-Daten einer 0.4 M Lösung von 26c in Tetrahydrofuran bei verschiedenen Temperaturen mit Tetramethylsilan als internem Standard. Ohne Lithiumchlorid (linke Spalte), mit Lithiumchlorid (rechte Spalte).

Während bei der Lithiumchlorid-freien Probe lediglich eine auf die Verlangsamung des Austauschvorganges hindeutende Verbreiterung des Vinyl-Proton-Signals mit abnehmender Temperatur zu beobachten ist, erhält man bei der Lithiumchlorid-haltigen Probe unter gleichen Bedingungen eine Tieffeldverschiebung. Diese Ergebnis ist am besten anhand des folgenden Gleichgewichts zu verstehen:



Es ist unmittelbar klar, daß die Natur dieses Vorgangs in Zusammenhang mit dem auf S.23 beschriebenen zu sehen ist. Die nukleophile Verdrängung des Cyclononatetraenyl-Liganden am Zinnatom erfolgt statt durch das Lösungsmittel durch das Chlorid-Anion. Die treibende Kraft stellt wiederum die Solvatationsenthalpie der kationischen Spezies dar. Die auch hier negative Solvatationsentropie läßt die Ionisierung mit abnehmender Temperatur günstiger werden.

Die Gleichgewichtslage ist durch Variation der Konzentration der beteiligten Partner beeinflussbar: Fügt man Trimethylzinnchlorid hinzu, so beobachtet man eine Hochfeldverschiebung des Ring-Protonensignals, da mehr 26c vorliegt.

Die Gleichgewichtseinstellung ist auch in diesem Falle sehr rasch. Man beobachtet im ^1H -NMR-Spektrum lediglich Mittelwertsignale geringer Halbwertsbreite (<1.5 Hz). Da die Lage der ^1H -NMR-Signale von 26c (s.Tab.1, S.22) und von Cyclononatetraenyl-Lithium ³⁵ (5a) jeweils in Tetrahydrofuran bekannt sind, läßt sich für den durch Chlorid-Ionen katalysierten Substituenten-Austausch zwischen beiden Spezies eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k errechnen ⁵³. Mit $k = \pi \cdot (\Delta\delta)^2 / 2 \cdot \Delta_{1/2}$ (wobei $\Delta\delta$ die Verschiebungsdifferenz zwischen 26c und 5a und $\Delta_{1/2}$ die Halbwertsbreite des beobachteten Mittelwertsignals ist) läßt sich ein unterer Grenzwert $k \geq 9.4 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ ermitteln (für $T > \text{Koaleszenztemperatur}$).

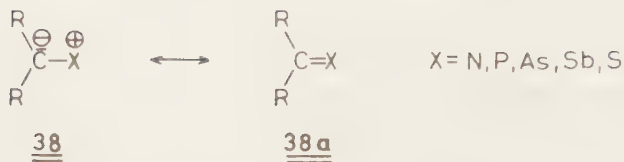
Die Ursache dieser Reaktionsbeschleunigung bei der salzhaltigen Probe hängt mit der stärkeren nukleophilen Reaktivität des Chlorid-Anions im Vergleich zum Sauerstoffatom des Lösungsmittels zusammen. Diese Tatsache wird auch durch das Verhalten der Germanium-Verbindung 26b in einem Lösungsmittelgemisch aus Tetrahydrofuran und Hexamethylphosphorsäuretriamid belegt: Während eine salzfreie Probe nur die ^1H -NMR-Signale von 26b zeigt, ist bei einer ein Moläquivalent Lithiumchlorid enthaltenden Lösung auch das Signal des Cyclononatetraenyl-Anions (5a) bei $\delta = 6.92$ zu sehen. Die nukleophile Verdrängung des Cyclononatetraenyl-Liganden wird somit auch in diesem Falle leichter durch das Chlorid-Anion als durch das Lösungsmittel bewerkstelligt.



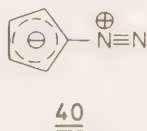
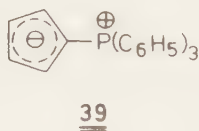
D. Deprotonierungsversuche an substituierten Cyclononatetraenen

1. Vb-substituierte Cyclononatetraene als potentielle Vorläufer für Cyclononatetraenyl-Ylide

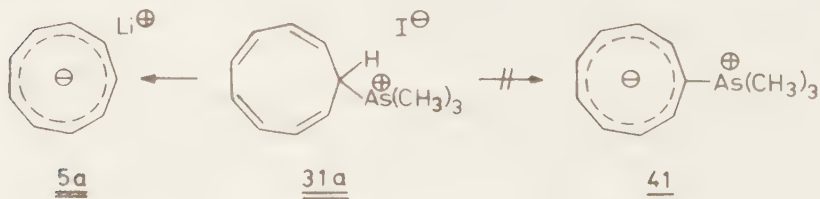
Ylide können als Verbindungen verstanden werden, bei denen ein Carbanion direkt an ein Heteroatom, welches eine positive Teilladung trägt, gebunden ist. Sie stellen den Spezialfall eines Zwitterions oder Betains dar und werden daher oft als solche bezeichnet ⁴¹.



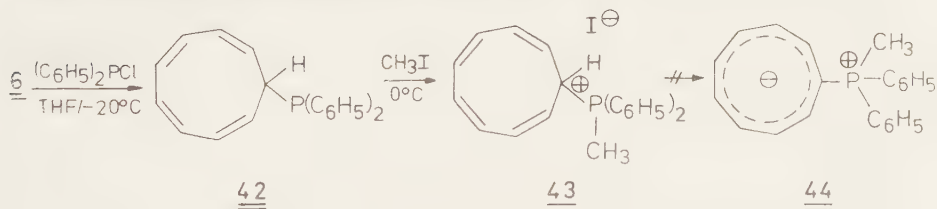
Die direkte Nachbarschaft der Onium-Gruppierung an das carb-anionische Zentrum verleiht derartigen Systemen, im Vergleich zu gewöhnlichen Carbanionen, eine besondere Stabilität. Sind die Substituenten R in der Lage, die negative Teilladung in 38 zu delokalisieren, so lassen sich Ylide in vielen Fällen als kristalline, beständige Substanzen isolieren⁴¹. Als Beispiele seien das Triphenylphosphonium-cyclopentadienylid (39)⁴² und das Diazocyclopentadien (40)⁴³ angeführt, bei denen das carb-anionische Zentrum in das aromatische System des [5]Annulen-anions mit einbezogen ist.



Es erschien nun lohnend, die Darstellung entsprechender Cyclo-nonatetraenyl-Ylide⁴⁴ zu versuchen. Ein erster Versuch wurde mit dem Arsoniumjodid 31a (s.S.14) unternommen, welches durch Deprotonierung in das Arsoniumylid 41 überführt werden sollte. Es zeigte sich jedoch, daß unter verschiedensten Bedingungen der Austritt der Trimethylarsin-Gruppierung leichter als die Deprotonierung stattfindet.



Die höhere Beständigkeit von Phosphoniumyliden im Vergleich zu Arsoniumyliden ⁴¹ ließ die Synthese eines Phosphonium-cyclononatetraenylids aussichtsreicher erscheinen. Hierzu wurde das cis,cis,cis,trans-[9]Annulenanium (6) mit Diphenylchlorphosphin in Tetrahydrofuran bei -20°C zu 42 umgesetzt, welches mit Methyljodid bei 0°C zum Phosphoniumjodid 43 alkyliert wurde.



Das Phosphoniumjodid 43 stellt eine hellgelbe, kristalline in Tetrahydrofuran schlecht lösliche Substanz dar, deren analysenreine Isolierung jedoch nicht gelang. Das ¹H-NMR-Spektrum von 43 steht mit der vorgeschlagenen Struktur im Einklang: Besonders charakteristisch ist das Dublett der Methylresonanz bei $\delta = 2.82$ ($J^{31}\text{P-C-}^1\text{H} = 13 \text{ Hz}$) ⁴⁵. Deprotonierungsversuche an dieser Substanz mit Natriummethylat, Kaliumtertiärbutylat und n-Butyllithium gaben keinen Hinweis auf die Bildung des Ylids 44.

Ein Ylid des Cyclononatetraens stellt auch das Diazocyclononatetraen 46 dar, über dessen Darstellung 1966 berichtet wurde ⁴⁶. In Analogie zur Darstellung von Diazocyclopentadien (40) ⁴³ setzten diese Autoren das all-cis-[9]Annulenanium (5) mit p-Toluolsulfonsäureazid um, wobei aufgrund spektroskopischer Hinweise die Bildung von 46 postuliert wurde.

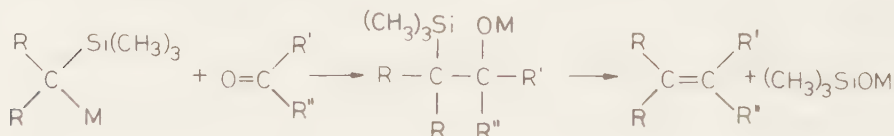


Dieses Ergebnis erwies sich jedoch als nicht reproduzierbar. Kürzlich konnte gezeigt werden, daß es sich bei der als 46 postulierten Substanz um 1-Azido-8,9-dihydroinden (45) handelt ⁴⁷.

Zusammenfassend läßt sich aufgrund dieser Versuche feststellen, daß Cyclononatetraenyl-Ylide wesentlich unbeständigere Verbindungen als die niederen homologen Cyclopentadienyl-Ylide sind.

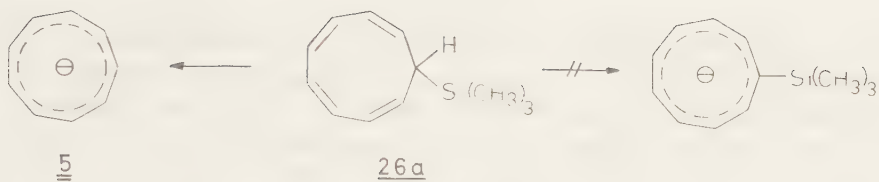
2. ¹_H-Cyclononatetraenyl-trimethylsilan

Methylenierungen nach Art der WITTIG-Reaktion, in denen ein α -Silylcarbanion die Rolle des Phosphorylids einnimmt, wurden 1968 von PETERSON als eine allgemein anwendbare Carbonyl-Olefinierungs-Reaktion beschrieben ⁴⁸. Dabei erfolgt die Abspaltung von Silanolat umso leichter, je besser die Gruppen R ein α -Silylcarbanion stabilisieren können.



Von SEEBACH ist diese Reaktion auf die Darstellung von Keten-thioacetalen (R = SR) mit Erfolg übertragen worden ⁴⁹.

Im Hinblick auf die Synthese von Nonafulvenen nach diesem Schema, wurde Cyclononatetraenyl-trimethylsilan (26a) mit Basen wie Kaliumtertiärbutylat, Dimsyl-Natrium und Kaliumhydrid umgesetzt. Während mit Kaliumhydrid die Deprotonierung unter den gewählten Reaktionsbedingungen (Tetrahydrofuran, -10°C) zu langsam verlief, um verwertbar zu sein, zeigte sich mit Kalium-tertiärbutylat und Dimsyl-Natrium, daß der Angriff der Base bevorzugt am Siliciumatom unter Bildung des unsubstituierten [9]Annulenanions (5) stattfindet.



Diese Versuche zeigen, daß das [9]Annulenanion (5) eine zu gute Austrittsgruppe ist, als daß eine derartige Darstellung von Heterosubstituierten [9]Annulenanionen durchführbar wäre.

III. Die Struktur akzeptor-substituierter Cyclononatetraenyl-Anionen

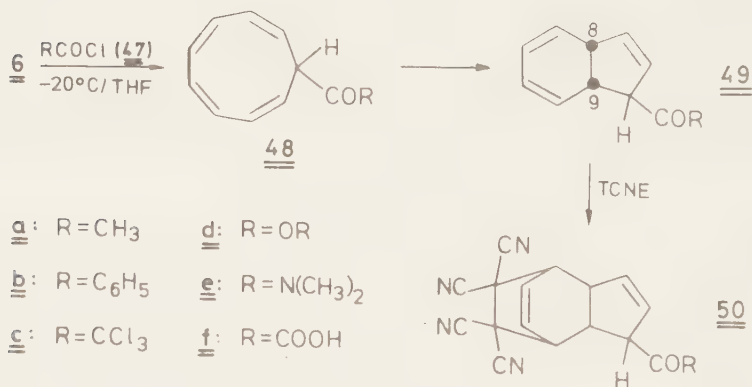
A. Die Reaktion des cis,cis,cis,trans-[9]Annulenans mit Acylhalogeniden

Die Frage nach dem Einfluß von Substituenten auf die Stabilität von [9]Annulenanionen veranlaßte die Untersuchung der Reaktivität des cis,cis,cis,trans-[9]Annulenans (6) mit einer Reihe von Elektrophilen. Es zeigte sich im Falle von Chlorameisensäureestern (47d) oder von N,N-Dimethylcarbamoylchlorid (47e), daß bei 0°C die Reaktion zu den entsprechenden substituierten Cyclononatetraenen zu langsam abläuft, um synthetisch verwertbar zu sein. Einer Erhöhung der Temperatur zur Beschleunigung des Additionsschrittes sind jedoch Grenzen dadurch gesetzt, daß oberhalb 0°C die zu erwartende Folgereaktion substituierten Cyclononatetraene zu einem bicyclischen Dihydroinden zu schnell wird.

Im Gegensatz dazu zeigte sich, daß die stärker elektrophilen Acylhalogenide 47a, 47b und 47c schon bei -20°C innerhalb weniger Minuten mit 6 unter Bildung 9-acylierter all-cis-1,3,5,7-Cyclononatetraene 48a, 48b und 48c in nahezu quantitativer Aus-

Deute reagierten. 48a-c sind hellgelbe, leicht-bewegliche Öle, die sich bei 0°C leicht isolieren ließen und deren all-cis-Konfiguration des neungliedrigen Ringes durch die bei Raumtemperatur rasch erfolgende Valenzisomerisierung in die 1-acylierten 8,9-cis-Dihydroindene 49a-c belegt wurde ²⁶.

Die Dihydroindene 49a-c konnten mit Tetracyanethylen (TCNE) als Diels-Alder-Addukte 50 abgefangen und charakterisiert werden. 50a-c stellen kristalline, beständige Feststoffe mit Schmelzpunkten um 210°C dar.

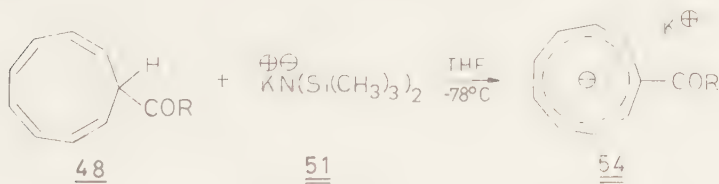


B. Die Deprotonierung 9-acylierter all-cis-1,3,5,7-Cyclononatetraene 48a-c

1. Ein spezielles Enolat-Anion-System: Olefinische Nonafulvenolat bzw. aromatische [9]Annulenanon-Struktur als Funktion von Gegenion und Lösungsmittel

a) Die Reaktion von 48a-b mit Kalium-bis-trimethylsilylamid (51)

Ließ man 9-Acetyl- bzw. 9-Benzoyl-all-cis-1,3,5,7-cyclononatetraen (48a bzw. 48b) mit Kalium-bis-trimethylsilylamid (51) in Tetrahydrofuran bei -78°C reagieren, so entstand eine tief dunkelrote Lösung, deren ^1H -NMR-Spektrum des Vinyl-Protonen-Bereichs in Abbildung 6 gezeigt ist.



a: $\text{R} = \text{CH}_3$
b: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

Das Signal der Protonen $\text{H}^2\text{-H}^7$ um $\delta 6.8$ befindet sich dabei in dem für [9]Annulenanon charakteristischen Bereich, während die der Acetyl-Gruppe benachbarten Protonen H^1 und H^8 als verbreitertes Dublett bei $\delta 7.75$ mit der für ungesättigte Neunringe charakteristischen vicinalen Kopplungskonstanten von 13 Hz absorbieren. Diese ^1H -NMR-Daten sowie die in Abschnitt F, S.62 angeführten ^{13}C -NMR-Ergebnisse stehen mit einer aromatischen Struktur des Kalium-Salzes 54,K in Tetrahydrofuran in Einklang. Hierfür spricht auch die hohe thermische Stabilität

von 54,K: Selbst bei viertägigem Erhitzen auf 60°C trat keine Isomerisierung ein.

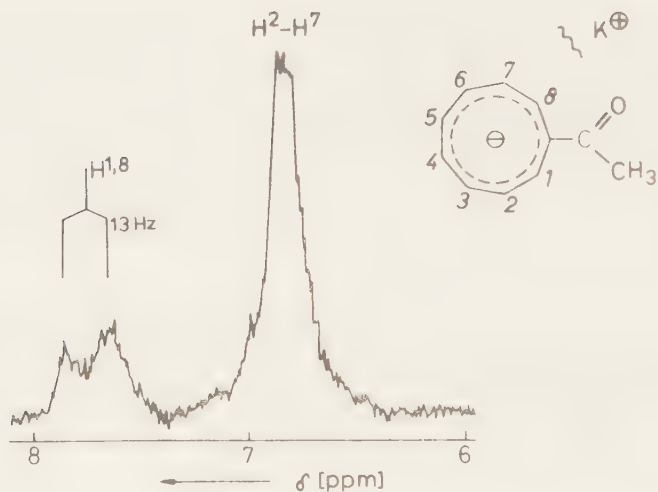


Abb. 6: ^1H -NMR-Spektrum des Kalium-9-acetyl-[9]annulenanions (54a,K) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur.

b) Die Reaktion von 48a-b mit Natrium- bzw. Lithium-bis-trimethylsilylamid (52 bzw. 53)

Setzte man 9-Acetyl- bzw. 9-Benzoyl-all-cis-1,3,5,7-cyclononatetraen (48a bzw. 48b) mit Natrium bzw. Lithium-bis-trimethylsilylamid (52 bzw. 53) in Tetrahydrofuran bei -78°C um, so zeigte das ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur die Bildung einer im Vergleich zur analog hergestellten Kalium-Verbindung 54,K strukturell völlig verschiedenen Spezies an, s. Abb. 7.

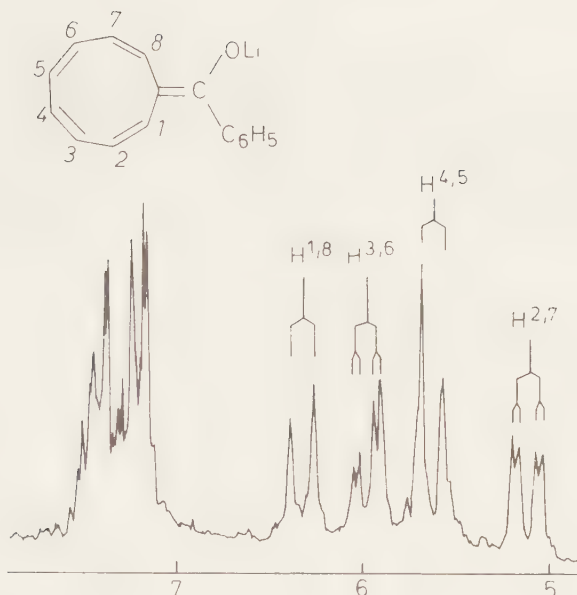


Abb. 7: ¹H-NMR-Spektrum des Lithium-10-phenyl-nonafulvenolats (55b, Li) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur und einer Meßfrequenz von 100 MHz.

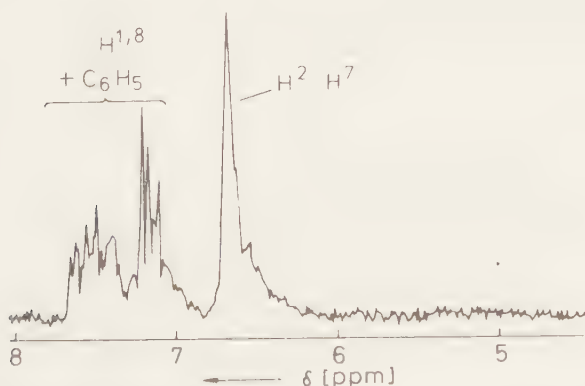
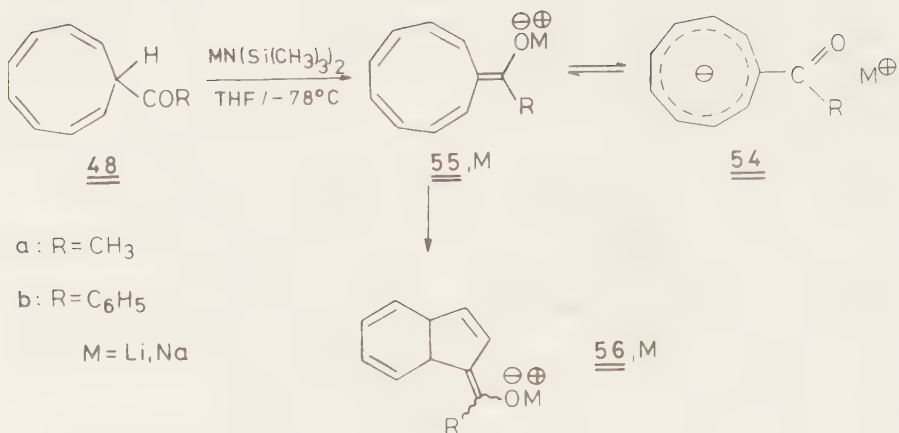


Abb. 8: ¹H-NMR-Spektrum des Lithium-9-benzoyl-[9]annulenaniumions (54a, Li), welches durch Hexamethylphosphorsäuretriamid-Zusatz zu einer Tetrahydrofuran-Lösung von 55b, Li erhalten wurde.



In diesem Falle weisen die im folgenden Abschnitt ausführlich diskutierten ¹H-NMR-Daten auf eine olefinische Nonafulvenolat-Struktur 55,Na bzw. 55,Li hin. Die Ähnlichkeit der Spektren dieser Spezies mit denen der entsprechenden Silyl-Enolether 74 (s.S.69), sowie die leichte Valenzisomerisierung in die Bicyclen 56,Na- bzw. 56,Li (Halbwertszeit bei 50°C in Tetrahydrofuran: 25 bzw. 14 Minuten) weisen die Fulven-Struktur 55 als die richtige aus.

Die hohe Affinität des Enolat-Sauerstoffs, mit dem Natrium- bzw. Lithium-Kation ein festes Kontaktionenpaar zu bilden, führt hier zu einer Aufhebung des aromatischen Charakters. Fügt man einer Lösung von 55 in Tetrahydrofuran etwa vier Moläquivalente eines Kationen stark komplexierenden Lösungsmittels wie Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) hinzu ³⁶, so beobachtete man ein ¹H-NMR-Spektrum (s.Abbildung 8, S.39), welches nahezu identisch mit dem der Kalium-Verbindung 54,K in Tetrahydrofuran ist (s.voranstehender Abschnitt). Das hinzugefügte Donor-Solvens führte somit zu einer Spaltung des Kontaktionenpaares 55 in das aromatische, Solvens-getrennte Ionenpaar 54.

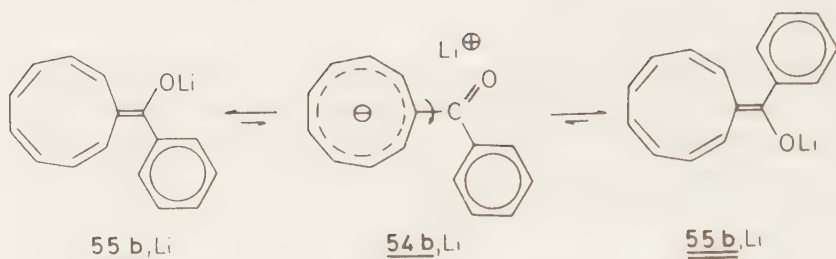
Der gleiche Effekt kann im Falle der Natrium-Verbindung durch eine Erniedrigung der Temperatur einer Tetrahydrofuran-Lösung von $\underline{\underline{55}},\text{Na}$ erreicht werden: Wie im Abschnitt 2, S.43 ausgeführt, kann auf diese Weise das Vorliegen eines reversiblen dynamischen Gleichgewichts zwischen $\underline{\underline{55}},\text{Na}$ und $\underline{\underline{54}},\text{Na}$ bewiesen werden.

Die noch größere Tendenz des kleineren Lithium-Ions zur Ausbildung der Nonafulvenolat-Struktur $\underline{\underline{55}},\text{Li}$ zeigte sich darin, daß in 1,2-Dimethoxyethan (DME) die Natrium-Verbindung in der aromatischen Form vorliegt, während die entsprechende Lithium-Verbindung $\underline{\underline{55}},\text{Li}$ wie in Tetrahydrofuran (THF) ein Nonafulvenolat darstellt. Trotz der starken Neigung von Dimethoxyethan zur Komplexbildung von Lithium-Ionen, kommt es im Gegensatz zur Natrium-Verbindung $\underline{\underline{55}},\text{Na}$ nicht zu einer Spaltung der Lithium-Sauerstoff-Bindung unter Ausbildung des aromatischen Ionenpaares $\underline{\underline{54}},\text{Li}$. Erst wieder Kationen stark komplexierende Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid oder Hexamethylphosphorsäuretri-
amid bewerkstelligen die Spaltung.

c) Die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums des Nonafulvenolats

$\underline{\underline{55b}},\text{Li}$

Das ^1H -NMR-Spektrum des Lithium-10-phenyl-nonafulvenolats $\underline{\underline{55b}},\text{Li}$ bei 100 MHz Meßfrequenz (s. Abbildung 7, S.39) fällt durch seine einfache Gestalt im Vinyl-Protonen Bereich auf. Es lassen sich unschwer vier Signale im gleichen Intensitätsverhältnis ausfindig machen. Diese Beobachtung legt die Annahme von paarweise äquivalenten Vinyl-Protonen nahe ($\text{H}^1 = \text{H}^8$, $\text{H}^2 = \text{H}^7$, $\text{H}^3 = \text{H}^6$, $\text{H}^4 = \text{H}^5$), was aufgrund der unsymmetrischen Substitution am exocyclischen Kohlenstoffatom nicht der Erwartung entspricht.



Nimmt man jedoch für 55b, Li ein Dissoziationsgleichgewicht $\text{55b, Li} \rightleftharpoons \text{54b, Li}$ an, wie es für die entsprechende Natrium-Verbindung 55, Na direkt nachgewiesen werden kann (s. folgender Abschnitt), so kann in der Zwischenstufe 54b, Li Rotation um die exocyclische $\text{C}^9\text{-C}^{10}$ -Bindung leicht erfolgen. Ist die Gleichgewichtseinstellung rasch, so beobachtet man die paarweise Äquivalenz der Ringprotonen.

Die Zuordnung der Signale läßt sich anhand der auftretenden Kopplungskonstanten in diesem AA'BB'CC'DD'-System treffen. Die vicinale Kopplungskonstante von 12.5 Hz über eine Doppelbindung ($J_{1,2} = J_{7,8}$ und $J_{3,4} = J_{5,6}$) spaltet zunächst alle vier Signale in ein Dublett auf. Über eine Einfachbindung koppeln dann jeweils noch H^3 und H^2 bzw. H^6 und H^7 ($J_{2,3} = J_{6,7} = 3.5$ Hz) und sorgen so für die weitere Aufspaltung der entsprechenden Signale ($\delta = 5.10$ und $\delta = 5.98$). H^2 und H^7 sind jeweils an ein vinyloges Enolat-Kohlenstoffatom gebunden: Ihnen kann somit das Signal bei höchstem Feld zugeordnet werden ($\delta = 5.10$). H^1 und H^8 , jeweils an vinyloge Carbonyl-Kohlenstoffatome gebunden, kommt entsprechend das Signal bei tiefstem Feld zu ($\delta = 6.32$). Die verbleibenden mittleren Signale, das Doppeldublett bei $\delta = 5.98$ und das Dublett bei $\delta = 5.62$ müssen dann H^3 und H^6 bzw. H^4 und H^5 zugeordnet werden.

Diese Daten sind in guter Übereinstimmung mit denen von HAFNER⁵⁰ beim 10,10'-Bisdimethylamino-nonafulven $\underline{16}$ beobachteten⁵¹. Wie auch in $\underline{16}$, erweist sich $J_{2,3}$ bzw. $J_{6,7}$ als eine empfindliche Sonde für die Geometrie des neun-

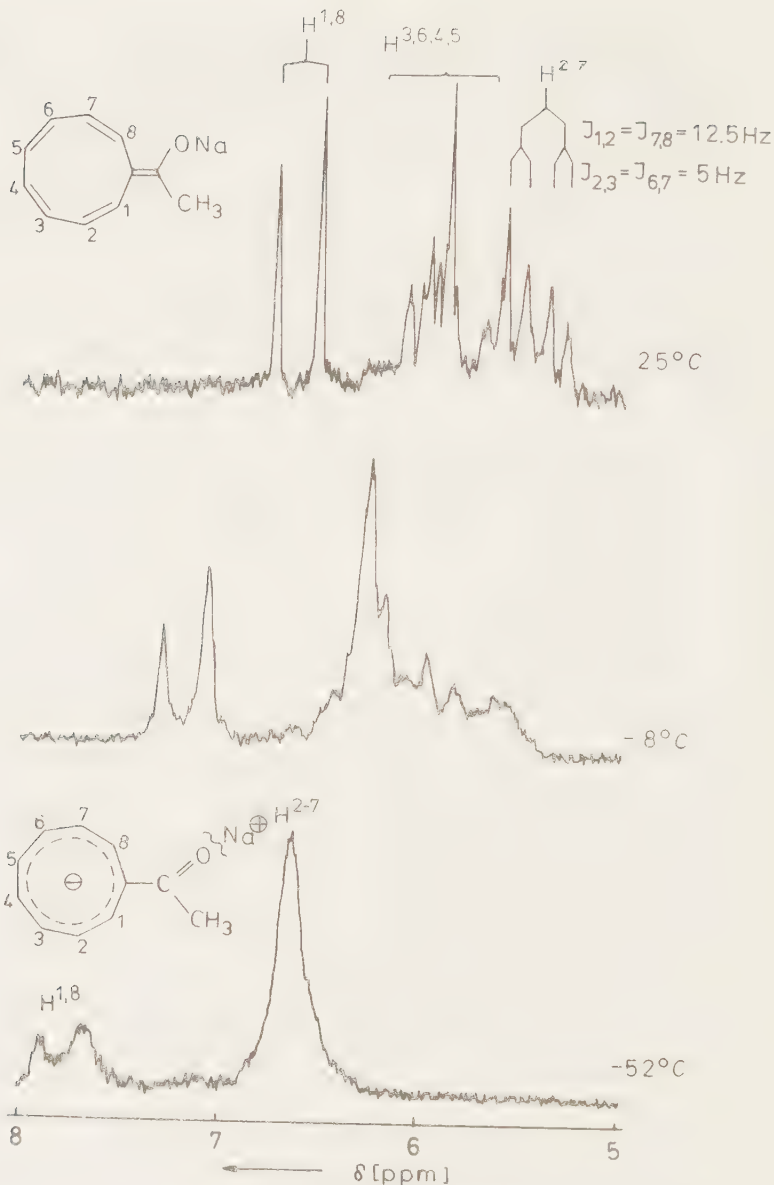
gliedrigen Ringes in den Nonafulvenolaten 55. Mit zunehmender Einebnung des neungliedrigen Ringes nimmt der Wert von $J_{2,3}$ bzw. $J_{6,7}$ zu, was aufgrund der Winkelabhängigkeit von vicinalen Kopplungskonstanten ⁵² plausibel ist. So beträgt diese Kopplung für 55b,Li 3.5 Hz, für 55b,Na hingegen 5 Hz (s. Abb. 9). Die "ebenere" Ring-Geometrie der Natrium-Verbindung 55b,Na ist auf die stärkere Ladungsdelokalisierung (d.h. mehr aromatischer Charakter) im Vergleich zu 55b,Li zurückzuführen. Die Tatsache drückt sich auch in der für 55b,Na um den Faktor zwei langsameren Valenzisomerisierung in 56b,Na aus (s.S.40).

2. Ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Ionenpaaren: Natrium-10-methyl-nonafulvenolat 55a,Na $\rightleftharpoons$ 9-Acetyl-[9]annulen-anion 54a,Na

a) Die Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums von 55a,Na

Erzeugte man 55a,Na in Tetrahydrofuran in der auf S.38 beschriebenen Weise oder mit Natriumhydrid als Base, so registrierte man bei Raumtemperatur das auf S.44 abgebildete Spektrum. Kühlt man die Probe ab, so beobachtete man eine stete Tieffeldverschiebung des Ringprotonen-Signals. Am besten ließen sich diese spektralen Veränderungen am Signal der Protonen H¹ und H⁸ verfolgen: Bei + 25°C erscheinen diese bei δ 6.62 als scharfes Dublett ($J_{1,2} = J_{7,8} = 12.5$ Hz). Bei - 52°C hingegen findet man das breite Dublett mit etwa gleicher Kopplungskonstante bei δ 7.78. Das Spektrum bei - 52°C erweist sich dabei als nahezu identisch mit dem des Kalium-9-acetyl-[9]annulen-anions 54a,K in Tetrahydrofuran (s. Abbildung 6, S.38), bzw. mit dem des Natrium-9-acetyl-[9]annulen-anions 54a,Na in Dimethoxyethan (s.S.41).

Diese Befunde lassen sich am besten unter der Annahme eines dynamischen Gleichgewichts zwischen dem Nonafulvenolat 55a,Na



Abh. 9: Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von Natrium-10-methyl-nonafulvenolat $\underline{\underline{55a}}$, Na in Tetrahydrofuran bei 60 MHz Meßfrequenz.

und dem acetylierten [9]Annulen anion $\underline{\underline{54a}},\text{Na}$ in Tetrahydrofuran interpretieren. Während bei 25°C das Kontaktionenpaar $\underline{\underline{55a}},\text{Na}$ die energetisch günstigere Form darstellt, ist bei tiefen Temperaturen das Solvens-getrennte, aromatische Ionenpaar $\underline{\underline{54a}},\text{Na}$ das bevorzugte.

Die Bildung getrennter Ionenpaare bei Carbanionen ist im allgemeinen exotherm, wobei die treibende Kraft hierfür die Solvationsenthalpie ΔH° der Komplexbildung des Lösungsmittels mit dem Kation darstellt. Im Fall von $\underline{\underline{54a}},\text{Na}$ kommt die Bildung der aromatischen Spezies hinzu. Dem entgegen wirkt der meist negative Entropieterm, mit dem die Ionentrennung in der Regel verbunden ist: Der höhere Solvationszustand führt zu einem Verlust an Freiheitsgraden des Gesamtsystems. Mit abnehmender Temperatur verliert das Entropieglied $-T\Delta S^\circ$ jedoch an Bedeutung. So wird unter diesen Bedingungen die exotherme Ionensolvation ($\Delta H^\circ < 0$) zum bestimmenden Faktor für die freie Energie-Änderung ΔG° ³⁶.

Die Umwandlung $\underline{\underline{55a}},\text{Na} \rightleftharpoons \underline{\underline{54a}},\text{Na}$ stellt einen für die Zeitskala der ^1H -NMR-Spektroskopie raschen Vorgang dar. Die am Gleichgewicht beteiligten Spezies lassen sich nicht getrennt beobachten. Das Spektrometer erfaßt lediglich ein gewichtetes Mittelwertsignal. Mit der Näherungsgleichung ⁵³ $k = 2\pi(\nu_c - \nu_s)/\sqrt{2}$ für die Geschwindigkeitskonstante k bei der Koaleszenztemperatur läßt sich ein unterer Grenzwert von k (-52°C) $> 330 \text{ s}^{-1}$ ermitteln. Dabei ist $(\nu_c - \nu_s)$ die Frequenzdifferenz zwischen der $\text{H}^{1,8}$ -Absorption im Kontaktionenpaar $\underline{\underline{55a}},\text{Na}$ und im Solvens-getrennten Ionenpaar $\underline{\underline{54a}},\text{Na}$. Dieser k -Wert entspricht einem oberen Grenzwert der freien Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger(-52^\circ\text{C}) \leq 10.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Lage des gewichteten Mittelwertsignals hängt von der Population der beiden Spezies $\underline{\underline{55a}},\text{Na}$ und $\underline{\underline{54a}},\text{Na}$ ab. Aus der Lage läßt sich somit die Gleichgewichtskonstante K_D bei verschiedenen Temperaturen ermitteln:

$$K_D = (\delta_o - \delta_c) / (\delta_s - \delta_o)$$

Dabei ist δ_o die chemische Verschiebung des Mittelwertsignals

der $H^{1,8}$ -Resonanz, während δ_o und δ_s die Grenzwerte für die gleiche Absorption im Kontaktionenpaar $\underline{\underline{55a}}, Na$ und im Solvens-getrennten Ionenpaar $\underline{\underline{54a}}, Na$ (d.h. die Verschiebung des $H^{1,8}$ -Signals bei $25^\circ C$ bzw. $-52^\circ C$) darstellen. Dieser Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_D liegt die Annahme zugrunde, daß δ_o und δ_s temperaturunabhängig seien. Die lineare Beziehung, die beim Auftragen von $\ln K_D$ gegen $1/T$ resultiert (s.S. 125), läßt diese Annahme als gerechtfertigt erscheinen. Man ermittelt für das Gleichgewicht $\underline{\underline{55a}}, Na \rightleftharpoons \underline{\underline{54a}}, Na$ eine Enthalpieänderung $\Delta H^\circ = -6.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und eine Entropieänderung $\Delta S^\circ = -30 \text{ Clausius}$.

Die bessere Wirksamkeit von 1,2-Dimethoxyethan bei der Solvation von Natrium-Ionen, die durch das alleinige Vorliegen der acylierten [9]Annulenanonien $\underline{\underline{54a}}, Na$ und $\underline{\underline{54b}}, Na$ in diesem Lösungsmittel schon bei Raumtemperatur belegt wird, ist ein Ergebnis der günstigeren Entropiesituation. Als zweizähniger Ligand bedarf es weniger Dimethoxyethan-Moleküle zur Komplexierung der Natrium-Ionen als im Falle der einzähnigen Tetrahydrofuran-Moleküle.

b) Interpretation und Vergleich thermodynamischer Parameter

Seit der Entwicklung des Ionenpaarkonzeptes durch WINSTEIN ⁵⁴ gibt es eine Reihe schlüssiger Beweise für die Existenz von Kontakt- und Solvens-getrennten Ionenpaaren in Lösungen von Carbanionen und Radikalionen als thermodynamisch diskreter Spezies. Die Untersuchungen von SZWARC und seiner Schule zeigten das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen diesen beiden Ionenpaaren in carbanionischen Systemen ³⁶. Als besonders geeignet zum Studium solcher Gleichgewichte erwies sich das Fluorenyl-Anion-System in etherischen Lösungsmitteln ⁵⁵. UV-Spektroskopische Untersuchungen von HOGEN-ESCH und SMTD ⁵⁶ an Fluorenylsalzen zeigten, daß bei einem bestimmten Lösungsmittel

der Anteil an Solvens-getrennten Ionenpaaren mit abnehmenden Kationenradius ansteigt, und daß dem Solvatationsvermögen des Mediums eine entscheidende Rolle zukommt. Die temperaturabhängigen Änderungen der optischen Spektren von Natrium-Fluorenid in Tetrahydrofuran konnten durch ein Ionenpaargleichgewicht erklärt werden:



Bei Raumtemperatur liegt Natrium-Fluorenid in Tetrahydrofuran als Kontaktionenpaar 56 vor; mit abnehmender Temperatur wächst der Anteil an Solvens-getrennten Ionenpaaren 57, die bei -70°C praktisch ausschließlich vorliegen. Für dieses Gleichgewicht wurde eine Enthalpiedifferenz $\Delta H^\circ = -7.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ und eine Entropieänderung $\Delta S^\circ = -33 \text{ Clausius}$ ermittelt, Werte die mit einer Jahre später durchgeführten $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung dieses Systems durch JACKMAN ⁵⁷ gut übereinstimmen ($\Delta H^\circ = -6.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = -27 \text{ Clausius}$).

Auch für die Umwandlung des Natrium-Naphthalid-Kontaktionenpaares in das Solvens-getrennte Ionenpaar wurden ähnliche Werte gefunden: Die von SZWARC ⁵⁸ ermittelten thermodynamischen Größen $\Delta H^\circ = -6.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta S^\circ = -32 \text{ Clausius}$ legen die Annahme nahe, daß diese bei gegebenen Kation und Lösungsmittel unabhängig von der Natur des aromatischen Anions seien. Im Gegensatz zum Fluorenid- und Naphthalid-System ist das in dieser Arbeit untersuchte Ionenpaargleichgewicht 55a, $\text{Na} \rightleftharpoons \text{54a}$, Na dadurch gekennzeichnet, daß der unterschiedliche Ionenpaarcharakter sowohl in der Geometrie wie auch in der Ladungsverteilung beträchtliche Veränderungen zur Folge hat. Während 55 ein nicht-ebenes Olefin mit ausgesprochener Bindungsfixierung und praktisch am Enolat-Sauerstoff lokalisierter Ladung darstellt, ist 54 ein weitgehend planares, aromatisches System, dessen Ladung überwiegend im carbocyclischen Teil delocalisiert ist. Diese, mit der Ionenseparierung verbundenen strukturellen

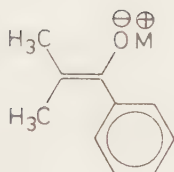
Veränderungen lassen das System $\underline{\underline{55}}, \text{Na} \rightleftharpoons \underline{\underline{54}}, \text{Na}$ zu einer besonders empfindlichen und einfachen Sonde zum Studium von Ionenpaargleichgewichten mittels der Kernresonanz-Spektroskopie werden.

Vergleicht man die für das Ionenpaargleichgewicht $\underline{\underline{55a}}, \text{Na} \rightleftharpoons \underline{\underline{54a}}, \text{Na}$ ermittelten thermodynamischen Parameter (s.S.46) mit denen von Natrium-Fluorenid bzw. -Naphthalid, so stellt man fest, daß diese von vergleichbarer Größenordnung sind (ΔH° -6-8 kcal. mol⁻¹, ΔS° -30-33 Clausius). Dies deutet darauf hin, daß auch für das Paar $\underline{\underline{55a}}, \text{Na} \rightleftharpoons \underline{\underline{54a}}, \text{Na}$ die Solvatationsenthalpie und Solvatationsentropie des Kations im wesentlichen bestimmend sind für die ermittelten Enthalpie- und Entropieunterschiede. Die Änderungen die sich dabei in der Struktur des Anions vollziehen, spielen in der Energiebilanz somit etwa dieselbe Rolle wie beim Fluorenid- bzw. Naphthalid-System.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das hier untersuchte Gleichgewicht auf die Konkurrenz in der Komplexbildung des Metallions durch den Enolat-Sauerstoff in $\underline{\underline{55}}$ und dem Sauerstoff des Lösungsmittels Tetrahydrofuran zurückzuführen ist. Dabei kann das Donorvermögen des Tetrahydrofuran-Sauerstoffs aus Entropiegründen nur bei tiefen Temperaturen erfolgreich konkurrieren. Das Nonafulvenolat ($\underline{\underline{55}}$) / 9-Acyl-[9]annulenanon ($\underline{\underline{54}}$)-System zeigt somit, daß der aromatische Charakter geladener Systeme aufgrund von Ionenpaareffekten eine Funktion von Gegenion, Lösungsmittel und dadurch der Temperatur sein kann.

c) Der Einfluß der Konzentration auf das System $\underline{\underline{55}}, \text{Na} \rightleftharpoons \underline{\underline{54}}, \text{Na}$

Metallenolate liegen in Lösung oft nicht monomer sondern als höhere Aggregate vor⁵⁹. So existieren z.B. Natrium- und Kaliumisobutyrophenon ($\underline{\underline{58}}$) in Diethylether und Dimethoxyethan vermutlich als Trimere⁶⁰.



58 M = Li, Na, K

Temperaturabhängige spektrale Veränderungen bei der Untersuchung solcher Systeme können auf Ionenpaargleichgewichte verschiedener Art zurückgeführt werden: Typ a stellt ein Gleichgewicht zweier Spezies gleicher Stöchiometrie dar, die sich lediglich in ihrem Solvatationszustand unterscheiden. Im einfachsten Falle ($x = 1$) kann es sich um ein Gleichgewicht monomerer Kontakt- und Solvens-getrennter Ionenpaare handeln. Bei solchen Umwandlungen zwischen Teilchen gleicher Stöchiometrie sollte die Gleichgewichtslage unabhängig von der Konzentration sein.

Eine zweite Möglichkeit stellt Typ b dar, bei dem die Umwandlung mit einer Änderung der Anzahl Monomerer im Aggregat verbunden ist. Ein solcher Fall wäre z.B. ein Dimer-Monomer-Gleichgewicht. In diesem Falle sollte die Konzentration einen Einfluß auf die Gleichgewichtslage haben, derart, daß zunehmende Konzentration die höher aggregierte Form begünstigt.

Um die Beteiligung eines Prozesses vom Typ b bei Natrium-10-methyl-nonafulvenolat 55a, Na in Tetrahydrofuran zu überprüfen, wurden die ^1H -NMR-Spektren bei Raumtemperatur bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommen. Die auf S.43 (s. auch Abbildung 9, S.44) beschriebenen Daten beziehen sich auf eine 1.5 M Lösung. Erniedrigt man die Konzentration, so findet man eine stetige Verschiebung des gesamten Ringprotonen-Signals nach niederem Feld. Für eine ca. 0.2 M Lösung fand man die $\text{H}^{1,8}$ -Resonanz bei $\delta 6.82$, d.h. um 0.2 ppm im Vergleich zur 1.5 M Probe zu niederem Feld verschoben. Die Linienform des Signals änderte sich dabei

nicht. Diese Beobachtungen lassen eine Aggregatbildung im Kon-
taktionenpaar 55a,Na vermuten.

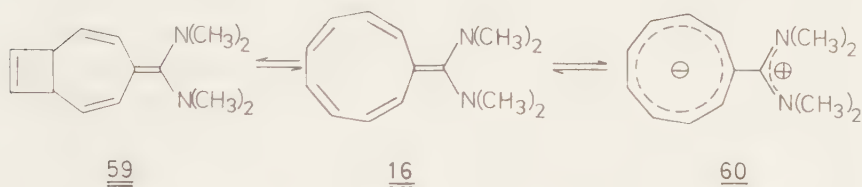
Wie entsprechende Untersuchungen an dem Aromaten 54a zeigen,
ist die Lage der Signale dort weitgehend unabhängig von der
Konzentration sowie vom Lösungsmittel und vom Gegenion. Es ist
naheliegend, die relativ schlechte Signalauflösung von 54,Na
in Tetrahydrofuran bei -52°C (s.Abb.9, S.44) durch das rasche
Ionenpaargleichgewicht bedingt zu sehen. Daß es sich nicht um
einen Temperatureffekt handelt, zeigt der Vergleich mit 54a,K
in Tetrahydrofuran (s.Abb.6, S.38) dessen Spektrum bei Raum-
temperatur nahezu deckungsgleich mit dem Tieftemperatur-Spek-
trum ist.

Die schlechte Signalauflösung im ^1H -NMR-Spektrum von Lithium-
10-methyl-nonafulvenolat 55a,Li in Tetrahydrofuran sollte
ebenfalls mit der Ausbildung höherer Aggregate zusammenhängen.
Die im Gegensatz dazu gute Signalauflösung von Lithium-10-phe-
nyl-nonafulvenolat 55b,Li in Tetrahydrofuran (s.Abbildung 7,
S.39) legt die Annahme nahe, daß in diesem Fall die Aggregat-
bildung aus sterischen Gründen nicht so ausgeprägt ist wie bei
55a,Li. Eine endgültige Klärung der Auflösungsprobleme bei
diesen Spektren steht jedoch noch offen.

3. Analogien zu den temperaturabhängigen spektralen Eigen- schaften von 10,10'-Bisdimethylamino-nonafulven (16)

Für das von HAFNER und TAPPE ¹⁶ 1969 beschriebene 10,10'-Bis-
dimethylamino-nonafulven 16 zeigte das ^1H -NMR-Spektrum in Me-
thylenchlorid mit abnehmender Temperatur eine stete Verschie-
bung des bei δ 5.70 zentrierten Multipletts der Vinyl-Protonen
nach niederem Feld. Bei -97°C erscheint dieses Signal als
breites Singulett bei δ 7.40. Parallel dazu spaltet das bei
Raumtemperatur als Singulett erscheinende Signal für die N-Me-

thyl-Protonen in zwei Signale auf (Koaleszenztemperatur -53°C), was auf eine Behinderung der Rotation um die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung zurückgeführt werden muß. Ebenso markante temperaturabhängige Veränderungen wies das UV-Spektrum von 16 in Methylenchlorid auf: Mit abnehmender Temperatur verschwindet die Bande bei 334 nm zugunsten einer längerwelligen bei 402 nm. Es ergab sich, daß tiefe Temperaturen und stärker polare Lösungsmittel den gleichen Einfluß auf die Spektren von 16 ausüben: So zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von 16 bei Raumtemperatur in Acetonitril eine große Ähnlichkeit mit dem in Methylenchlorid bei -35°C ⁵¹.

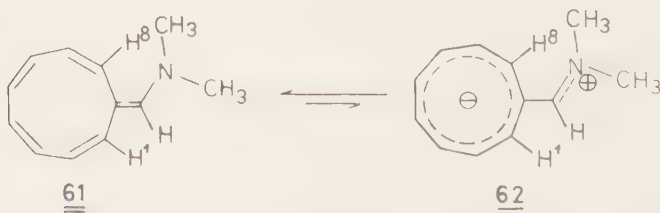


Die ursprüngliche Annahme von HAFNER ¹⁵, daß die beobachteten spektralen Veränderungen auf ein Valenztautomerie-Gleichgewicht zwischen dem Monocyclus 16 und dem Bicyclus 59 zurückzuführen seien, ist inzwischen revidiert worden ⁵¹.

Die Analyse vicinaler Kopplungskonstanten der Ringprotonen sowie theoretische Berechnungen der UV-Spektren von 16, ließen TAPPE ⁵¹ zu dem Schluß kommen, daß man es mit einem Konformen-Gleichgewicht zu tun hat, bei dem "die eine Form, bevorzugt in polaren Lösungsmitteln bei niedriger Temperatur, stärker eingeebnet ist als die Form, die in unpolaren Lösungsmitteln und bei höherer Temperatur überwiegt". Eine Abschätzung der thermodynamischen Größen dieses Gleichgewichts zwischen dem "gewinkelten Konformeren" B und dem "ebenen Konformeren" A ergab eine Enthalpieänderung $\Delta H^{\circ} = -6.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und eine Entropieänderung $\Delta S^{\circ} = -22 \text{ Clausius}$ ($B \rightleftharpoons A$; $K = [A]/[B]$).

Die in der vorliegenden Arbeit am Nonafulvenolat $\rightleftharpoons$ 9-Acyl-[9]annulen anion-System ($\underline{55} \rightleftharpoons \underline{54}$) gewonnenen Erkenntnisse lassen eine Reihe von Parallelen zum Verhalten von $\underline{16}$ erkennen. Wir interpretieren die Beobachtungen von HAFNER und TAPPE daher als ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem olefinischen System "gewinkelter" Geometrie $\underline{16}$ und seiner dipolaren Form "ebener" Geometrie $\underline{60}$. Es handelt sich hier also um isomere Verbindungen, wobei die Stabilität des Dipols $\underline{60}$ entscheidend vom Donorvermögen des Lösungsmittels beeinflusst wird.

In unserer Arbeitsgruppe gelang kürzlich die Synthese von 10-Dimethylamino-nonafulven $\underline{61}$ ³⁸. Die Untersuchung von Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren zeigten, daß $\underline{61}$ durch eine Änderung dieser Parameter nicht so stark beeinflusst werden kann wie $\underline{16}$. Dieser Sachverhalt läßt auf einen größeren Energieunterschied zwischen $\underline{61}$ und seinem dipolaren Isomeren $\underline{62}$ schließen. Während in $\underline{16}$ der Grundzustand wegen zwei sterisch ungünstigen Wechselwirkungen zwischen den Dimethylamino-Gruppen und den Ringprotonen H¹ und H⁸, energetisch angehoben sein dürfte, ist in $\underline{61}$ nur eine solche ungünstige Überlappung der Van-der-Waals-Radien vorhanden. Ein weiterer Faktor, der den Dipol $\underline{62}$ im Vergleich zu $\underline{60}$ als destabilisiert erscheinen läßt, ist die schlechtere Stabilisierung der positiven Ladung im exocyclischen Teil des Moleküls.



Das Verhalten des 10,10'-Bisdimethylamino-nonafulvens ($\underline{16}$), bei dem durch geeignete Solvatationsbedingungen das dipolare

Isomere 60 den Grundzustand darstellt, ist vergleichbar mit den von SANDSTRÖM untersuchten Donor-Akzeptor-(Push-Pull)-substituierten Ethylenen ⁶¹:



In diesen Systemen ist aufgrund der starken sterischen Wechselwirkungen zwischen Donor- und Akzeptor-Substituenten die dipolare Konformation (b), bei der ein Ethylen-Teil aus der Ebene herausgedreht ist, energetisch bevorzugt. Die Konformation mit planarer Geometrie (a) stellt den Übergangszustand bei der Rotation um die ethylenische Doppelbindung dar.

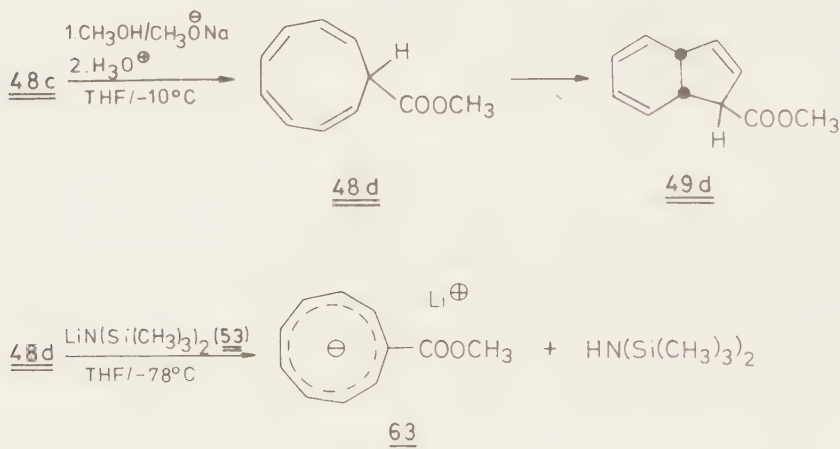
Im Nonafulven-System 16 $\rightleftharpoons$ 60 ist aufgrund seiner besonderen sterischen und elektronischen Voraussetzungen der Energieunterschied zwischen diesen Konformationen geringer. Dies führt dazu, daß je nach den gewählten Solvatationsbedingungen eines der beiden Konformeren den Grundzustand der Verbindung darstellt.

C. Haloform-Spaltung von 9-Trichloracetyl-1,3,5,7-cyclonona-tetraen

1. Darstellung des 9-Carbomethoxy-[9]annulenaniums (63)

Auflösen von 9-Trichloracetyl-all-cis-1,3,5,7-cyclononatetraen (48c) bei -10°C in methanolathaltigem Methanol ergab nach ein-stündigem Rühren bei dieser Temperatur und saurer Aufarbeitung

bei 0°C ein hellgelbes Öl, welches als 9-Carbomethoxy-all-cis-1,3,5,7-cyclononatetraen (48d) identifiziert wurde. Bei Raumtemperatur unterlag 48d einer irreversiblen Valenzisomerisierung zu 49d, dessen spektroskopische Daten mit denen einer auf anderem Wege ²⁶ hergestellten Probe von 49d übereinstimmten.



Zur Erzeugung des Lithium-Salzes 63 wurde der Carbonester 48d in wenig Tetrahydrofuran gelöst und langsam in eine auf -78°C gekühlte Lösung von Lithium-bis-trimethylsilylamid (53) in Tetrahydrofuran getropft. Die entstehende dunkelrote Lösung zeigte im ¹H-NMR-Spektrum ein Signal um δ 6.8 (H²-H⁷) und ein breites Dublett bei δ 7.83 (J = 13 Hz, H¹ und H⁸), s. Abbildung 10, S. 55. Die Signallage in dem für [9]Annulen anionen charakteristischen Bereich sowie die Linienform, die den 63 entsprechenden acylierten [9]Annulen anionen 54 (s. Abbildung 6, S. 38) vergleichbar ist, beweisen das Vorliegen eines Lithium-9-carbomethoxy-[9]annulen anions 63, Li in Tetrahydrofuran. Auch die thermische Stabilität von 63, Li - mehrtägiges Erhitzen auf 70°C verursachte keine Veränderungen im ¹H-NMR-Spektrum - spricht für das Vorliegen eines Aromaten. Im Gegensatz zu den

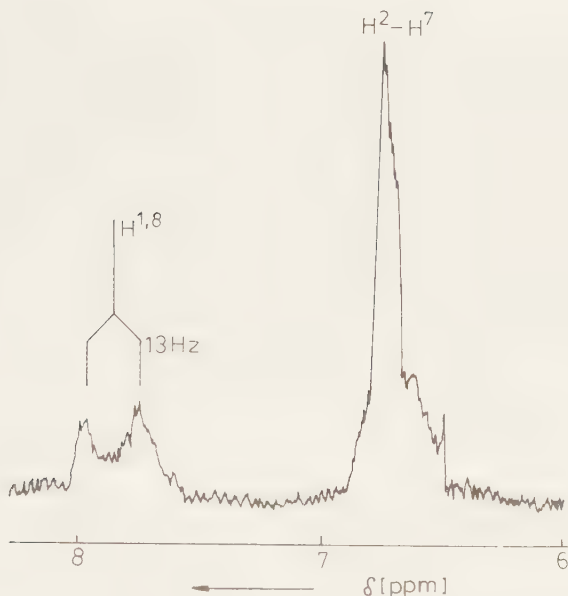
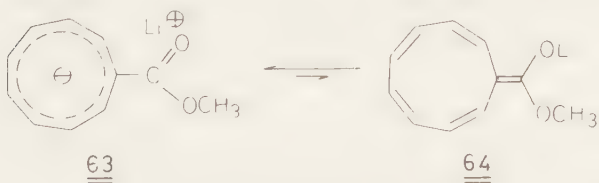


Abb. 10: ^1H -NMR-Spektrum des Lithium-9-carbomethoxy-[9]annulenions 63,Li in Tetrahydrofuran mit Hexamethyldisilazan als internem Standard bei Raumtemperatur.



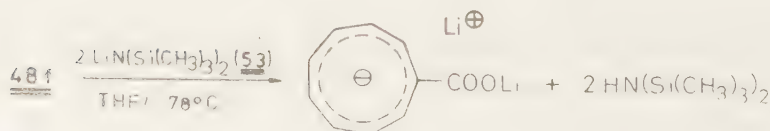
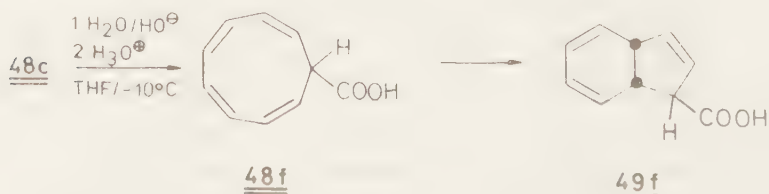
entsprechenden acylierten Verbindungen 54 (s.S.37), die in Tetrahydrofuran mit Lithium als Gegenion Nonafulvenolate 55 sind, ist im Fall von 63,Li die Ausbildung einer Ester-Enolat-Struktur 64,Li nicht zu beobachten.

Dieses Verhalten ist aufgrund des schwächeren Akzeptorvermögens der Carbonester-Funktion im Vergleich zu einer Keto-Gruppe plausibel ⁶³.

Auch in anderen etherischen Lösungsmitteln wie 2-Methyl-tetrahydrofuran oder 1,2-Dimethoxyethan ist $\underline{\underline{63}}$,Li die begünstigte Form. Durch kontinuierliche Herabsetzung des Solvatationsvermögens des Lösungsmittels sollte es möglich sein, eine Situation zu erreichen, bei der Ester-Enolat-Sauerstoff erfolgreich mit dem Solvens um eine Koordinationsstelle am Lithium-Ion zu konkurrieren vermag. Dadurch müßte $\underline{\underline{64}}$,Li gegenüber $\underline{\underline{63}}$,Li zum begünstigten Isomeren werden. Versuche, $\underline{\underline{48d}}$ in Diethylether zu deprotonieren, blieben jedoch erfolglos: Massenspektren der nach Aufarbeitung erhaltenen Produktgemische weisen auf die Bildung von Additionsprodukten mit bis zu dreifachem Molekulargewicht von $\underline{\underline{48d}}$ hin.

2. Darstellung des 9-Lithiocarboxy-[9]annulenaniums ($\underline{\underline{65}}$)

Einstündige Reaktion von 9-Trichloracetyl-all-cis-1,3,5,7-cyclononatetraen($\underline{\underline{48c}}$) mit einer alkalischen Tetrahydrofuran-Lösung bei -10°C , lieferte nach saurer Aufarbeitung bei 0°C die Carbonsäure $\underline{\underline{48f}}$. Bei Raumtemperatur unterlag $\underline{\underline{48f}}$ einer irreversiblen Valenzisomerisierung zu $\underline{\underline{49f}}$, welches durch Reaktion mit Hydrazin in das entsprechende Säurehydrazid überführt wurde und durch Elementaranalyse sowie durch Vergleich mit Literaturdaten einer authentischen Probe charakterisiert werden konnte ⁹⁰.



Die Carbonsäure 48f wurde mit zwei Moläquivalenten Lithium-bis-trimethylsilylamid (53) in Tetrahydrofuran bei -78°C umgesetzt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der so erhaltenen Lösung zeigte ein einziges Signal bei $\delta 6.72$, das auf die Bildung des Aromaten 65,Li schließen läßt. Das Zusammenfallen der $\text{H}^{1,8}$ -Signale mit denjenigen der restlichen Vinyl-Protonen kann auf die Abwesenheit einer wesentlichen konjugativen Wechselwirkung zwischen Substituent und Neunring zurückgeführt werden.



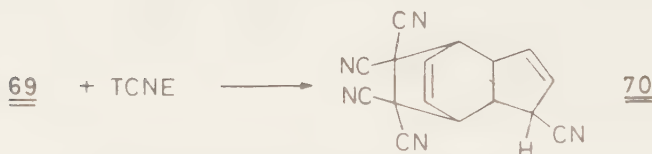
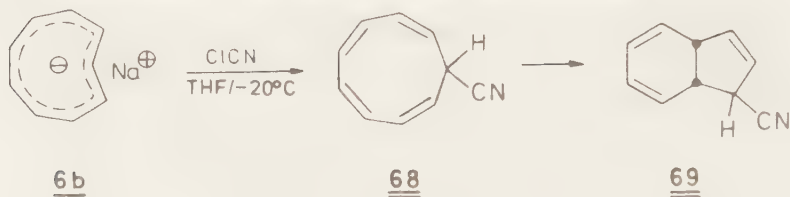
Dies könnte dadurch bedingt sein, daß Neunring und Substituent orthogonal zueinander stehen. Auch in diesem Fall gibt es somit keinen Hinweis für die Ausbildung einer fulvenoiden Endiolat-Struktur 66,Li. Für das Vorliegen des Aromaten 65,Li spricht auch hier das thermische Verhalten: Erst nach zwei- bis drei-tägigem Erhitzen von 65,Li auf 60°C tritt langsame Zersetzung ein. Die Isolierung eines definierten bicyclischen Valenzisomeren gelang nicht.

D. Die Reaktion des cis,cis,cis,trans-[9]Annulen-anions mit Chlorcyan

1. Darstellung des 9-Cyan-[9]annulen-anions (71)

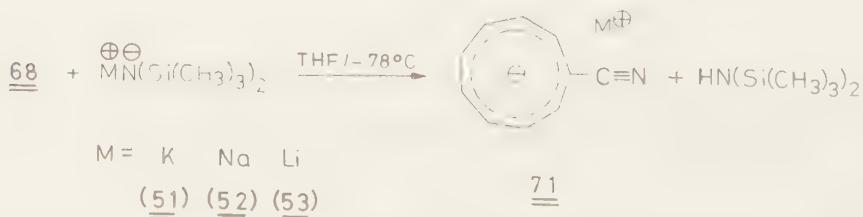
Einleiten von drei Moläquivalenten (bezogen auf 6b), trockenem Chlorcyan-Gas in eine Tetrahydrofuran-Lösung des trans-Anions 6b bei -20°C führte zu 9-Cyan-all-cis-1,3,5,7-cyclononatetraen (68) in Ausbeuten zwischen achtzig- und neunzig-Prozent. 68

ist unterhalb 0°C ein hellgelber, kristalliner Feststoff.



Bei Raumtemperatur unterliegt 68 einer irreversiblen Valenzisomerisierung in das 1-Cyan-8,9-cis-dihydroindene (69), welches durch Vergleich der spektralen Daten mit Literaturdaten ⁶² sowie durch Elementaranalyse des aus 69 und Tetracyanethylen (TCNE, 29a) gewonnenen Diels-Alder-Adduktes 70 charakterisiert wurde.

Durch Reaktion von 68 mit Tetrahydrofuran-Lösungen von Kalium-, Natrium- bzw. Lithium-bis-trimethylsilylamid (51, 52 bzw. 53) bei -78°C gelang die nahezu quantitative Deprotonierung zum Anion 71, welches aufgrund des im ¹H-NMR-Spektrum bei δ 6.85 einzig auftretenden Signals, wie auch durch seine hohe thermische Stabilität als 9-Cyan-[9]annulen-anion 71,_M zu beschreiben ist.



Die Darstellung von 71 gelang auch mit Natriumhydrid bzw. Kaliumhydrid in verschiedenen etherischen Lösungsmitteln. Auf diese Weise gelang es, Hexamethyldisilazan-freie Proben von 71 herzustellen, deren ¹H-NMR-Spektren sich als identisch mit den aminhaltigen Proben erwiesen.

Auffallend im Vergleich zu den ^1H -NMR-Spektren der aromatischen Acyl- bzw. Carbomethoxy-[9]annulen-anionen (54 bzw. 63) ist das Zusammenfallen sämtlicher Resonanzen der aromatischen Ringprotonen im Cyan-[9]annulen-anion (71) zu einem Signal geringerer Halbwertsbreite. Hierzu trägt einmal die Rotationssymmetrie der Cyan-Gruppe bei. Zum anderen spielt ohne Zweifel die geringere Tendenz zur mesomeren Ladungsstabilisierung der Cyan-Gruppe ⁶³ - ganz im Gegensatz zu einer Acyl- bzw. Carbonester-Gruppe - eine wesentliche Rolle ⁶⁴.



Ein Isomeres des Cyan-[9]annulen-anions (71) stellt das Cyclo-nonatetraenyl-Keteniminat (72) dar, welches als potentieller Gleichgewichtspartner von 71 im Rahmen eines Ionenpaargleichgewichts auftreten könnte. Versuche, durch Herabsetzung des Donorvermögens des Lösungsmittels den Imin-Stickstoff an das Alkalimetall-Kation unter Ausbildung von 72 zu koordinieren, waren durch die mäßige Löslichkeit des Ionenpaares 71, M Grenzen gesetzt. In Diethylether mit Lithium als Gegenion konnte 71 in gerade noch meßbaren NMR-Konzentrationen erzeugt werden. Aber auch unter diesen, für die Keteniminat-Struktur 72 besonders günstigen Bedingungen, ist der Aromat 71 die stabilere Spezies.

Aufschluß über die Struktur metallierter Nitrile liefert auch die Infrarot-Spektroskopie ⁶⁵. Die Untersuchung einer Lösung von 71, Na in Tetrahydrofuran zeigte mehr als eine Absorptionsbande im Bereich zwischen 2000 und 2300 cm^{-1} , was auf das Vorliegen verschiedener Isomere zurückgeführt werden kann. Die Absorptionsbanden können jedoch nicht einem kumulierten Doppelbindungs-System von Typ 72 zugeordnet werden, da ein solches zwischen 1800 und 1900 cm^{-1} absorbieren sollte ⁶⁶.

E. Akzeptor-substituierte Cyclononatetraenyl-Anionen im Vergleich zu den iso- π -elektronischen Azoninen

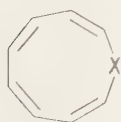
In der Reihe der carbocyclischen Ringsysteme mit planarer Geometrie wird bei der Ringgliederzahl neun ein Maximum in der durch diese Anordnung bedingten Ringspannung durchlaufen. Um dieser Ringspannung auszuweichen, bevorzugen neungliedrige Monocyclen wie z.B. das all-cis-Cyclononatetraen (8) die Ausbildung einer wannenförmigen Konformation ¹¹. Bei den ungesättigten Vertretern dieser Ringgröße mit 10 π -Elektronen wirkt die zur Ausbildung eines aromatischen Systems notwendige Planarität der wannenförmigen Anordnung entgegen. So wird in den [9]Annulen-anionen 5 und 6 die Ausbildung eines planaren, delokalisierten Systems zu dem bestimmenden Faktor.

Von ANNASTASIOU sind eine Reihe von heterosubstituierten, neungliedrigen Ringsystemen hergestellt und untersucht worden, die in enger iso- π -elektronischer Beziehung zum [9]Annulen-anion stehen ⁶⁷. Diese, als Heteronine bezeichneten 10 π -Elektronensysteme, die aufgrund ihrer Ringgröße sowohl eine wannenförmige wie auch eine planare Konformation zulassen, erwiesen sich als geeignet, um den Einfluß der Heteroatom-Elektronegativität auf die aromatischen Eigenschaften zu studieren ⁶⁸.

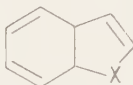
Während das Oxonin 73a (X=O) und das Thionin 73b (X=S) aufgrund ihrer UV- und NMR-Daten sowie ihrer thermischen Instabilität als typische Olefine zu charakterisieren sind, lassen sich den Azoninen 73c (X=NR) und 73d (X=NH) anhand derselben Kriterien aromatische Eigenschaften zuordnen. Der aromatische Charakter der Heteronine erweist sich somit als eine empfindliche Funktion der Elektronegativität des Heteroatoms: Je weniger das freie Elektronenpaar an das Heteroatom fixiert ist, desto leichter kann es in die Ausbildung des diatropen 10 π -Systems mit einbezogen werden.

Dieser Gang wird in der Azonin-Reihe auch ersichtlich, wenn man die Elektronegativität des Stickstoffs durch Substitution verändert. Während Akzeptor-substituierte Azonine rasch isomerisieren, sind Donor-substituierte thermisch wesentlich beständiger. Eine Sonde, die Auskunft über das Ausmaß an Delokalisierung des freien Elektronenpaares und somit über den aromatischen Charakter der Heteronine liefert, stellt die Isomerisierungsgeschwindigkeit in die bicyclischen Verbindungen 74 dar. In Tabelle 3 (s. S.62) sind diese Geschwindigkeitskonstanten in Form ihrer Halbwertszeiten für einige ausgewählte Vertreter angegeben. Als Vergleich ist auch das all-cis-Cyclononatetraen (8, X=CH₂) angeführt, welches als der klassische olefinische Vertreter mit stark lokalisierten Doppelbindungen und gewinkelter Geometrie anzusehen ist.

Besonders auffallend ist das unterschiedliche thermische Verhalten von N-Acetyl-azonin (73g) und N-Carbethoxy-azonin (73f) im Vergleich zu den in der vorliegenden Arbeit untersuchten carbocyclischen Analoga 54 und 63. Während das 9-Acetyl-[9]annulen anion (54) und das 9-Carbomethoxy-[9]annulen anion (63) auch als Aromaten auftreten können, stellen die iso- γ -elektro-nischen Aza-analoga 73g und 73f typische Olefine dar. Wie bei den 18 π -Elektronensystemen 69 zeigt sich auch hier der entscheidende Einfluß der Elektronegativität des Stickstoffatoms auf die Ladungsdelokalisierung und somit auf die Stabilität dieser 10 π -Elektronensysteme.



73



74

a: O

b: S

c: $\text{N}^{\ominus}\text{K}^{\oplus}$

d: NH

e: N-CH₃

f: N-COOC₂H₅

g: N-COCH₃

	X	Solvens	$\tau_{1/2}$ (50°C)	Lit.
<u>54</u>	$\ominus$ $\text{C}-\text{COCH}_3$	THF	stabil	*
<u>63</u>	$\ominus$ $\text{C}-\text{COOCH}_3$	THF	stabil	*
<u>73c</u>	$\ominus$ $\oplus$ N K	THF	stabil	67
<u>73d</u>	$\text{N}-\text{H}$	Hexan	100 h	67
<u>73e</u>	$\text{N}-\text{CH}_3$	Hexan	4 h	67
<u>73f</u>	$\text{N}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	Hexan	14 min	67
<u>73g</u>	$\text{N}-\text{COCH}_3$	Hexan	13 min	67
<u>8</u>	CH_2	Hexan	10 min	11
<u>73a</u>	O	Hexan	3 min	67

Tab. 3: Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ der Valenzisomerisierung einiger Akzeptor substituierter [9]Annulen anionen (54, 63) und einiger Heteronine (73) bei 50°C in die entsprechenden 8,9-cis-Dihydroindene (74). * = vorliegende Arbeit.

F. ^{13}C - Kernresonanzspektren

Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie bietet gegenüber der ^1H -NMR-Spektroskopie eine Reihe von Vorteilen, wenn man Aussagen über die Ladungsverteilung in vergleichbaren Molekülen erhalten will ⁷⁰. Die chemische Verschiebung überstreicht in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie einen wesentlich größeren Spektralbereich. Zudem führt die Möglichkeit der Protonenentkopplung dazu, daß man relativ schmale, natürliche Linienbreiten für die einzelnen Absorptionen erhält, die sich nur selten überlappen. Dadurch, daß Anisotropieeffekte durch Nachbargruppen gewöhnlich eine untergeordnete Rolle spielen, stellen ^{13}C -Verschiebungen ein zuverlässiges Maß für die Elektronendichte am jeweiligen

Kohlenstoffatom dar. So korrelieren z.B. die ^{13}C -chemischen Verschiebungen in geladenen Hückelaromaten und Benzol linear mit den berechneten π -Ladungsdichten, s. Abbildung 11, die Proportionalitätskonstante ist ca. 160 ppm pro Elektron. Dabei ist bei cyclischen, aromatischen Systemen die π -Ladungsdichte als die Anzahl der π -Elektronen dividiert durch die Anzahl der Ring-Kohlenstoffatome definiert (z.B. C_5H_5^- : $\rho = 1.20$, C_6H_6 : $\rho = 1.00$, C_7H_7^+ : $\rho = 0.86$) ⁷⁰. Diese Korrelation wird auch von einigen nicht-cyclischen Organo-Alkalimetallverbindungen wie z.B. Triphenylmethyl-, Diphenylmethyl-, Benzyl-, Allyl-, 1-Phenylallyl- und Pentadienyl-Kalium erfüllt ⁷¹. In diesen Verbindungen ist die π -Elektronendichte und somit die ^{13}C -Verschiebung der einzelnen Kohlenstoffatome nicht identisch. Daß sie sich trotzdem in die Gerade von Abbildung 11 einordnen lassen, wenn man den Mittelwert der verschiedenen ^{13}C -Verschiebungen gegen den Mittelwert der berechneten π -Elektronendichten an den einzelnen Kohlenstoffatomen aufträgt, gibt einen weiteren Hinweis darauf, daß die lokalen π -Elektronendichten maßgebend für die beobachteten ^{13}C -Verschiebungen sind.

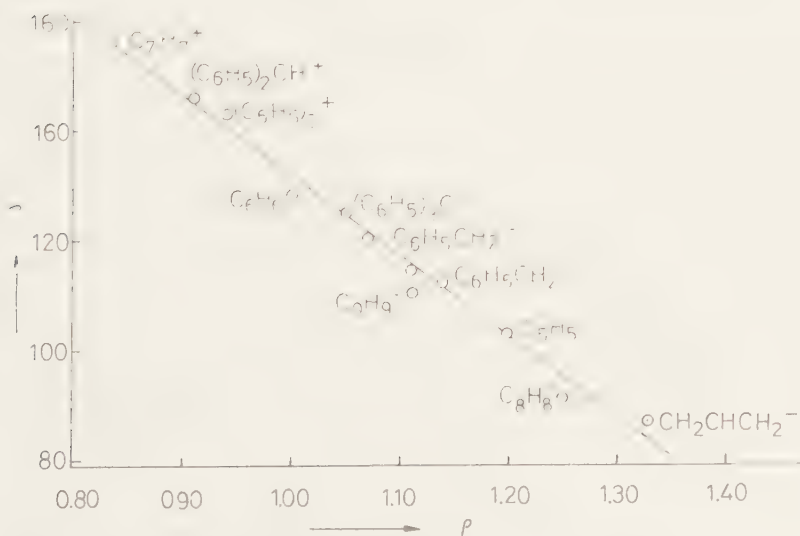


Abb. 11: Korrelation zwischen ^{13}C -chemischen Verschiebungen (δ) und π -Ladungsdichten (ρ) einiger delokalisierten Carbanionen ⁷¹.

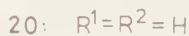
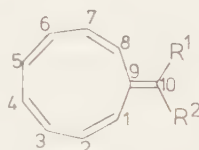
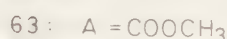
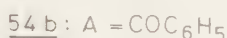
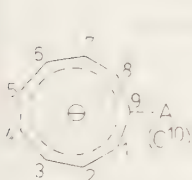
Die ^{13}C -Daten der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen substituierten [9]Annulenanonien (s.Tab.4, unten), Nonafulvenolat-Anionen und Nonafulvene (s.Tab.5, S.67) bestätigen zunächst die aufgrund der ^1H -NMR-Spektren ermittelten Strukturen.

	A	Gegenion	Solvens	C ⁹	C ¹⁰	C ² -C ⁸	andere
<u>54a</u>	-COCH ₃	K ⁺	THF	117.0	206.7	114.0 111.7 112.3 107.2	28.8 (CH ₃)
<u>54a</u>	-COCH ₃	Na ⁺	THF +10% HMPT	117.5	203.1	114.0 111.3 112.9 107.3	28.9 (CH ₃)
<u>54b</u>	-COC ₆ H ₅	K ⁺	THF	115.6	205.9	115.8 115.0 112.7 107.7	114.7 (C ₆ H ₅) 130.7 127.4 129.3
<u>63</u>	-COOCH ₃	Li ⁺	THF	104.0	180.7	114.9 112.8 112.4 107.5	67.8 (CH ₃)
<u>71</u>	-CN	Na ⁺	THF	88.0	135.3	113.2 112.6 112.4 108.6	
<u>73d</u>	NH	-	DMSO			118.0 116.8 116.5 99.5	

Tab. 4: ^{13}C -NMR-Daten substituierter [9]Annulenanonien (A = Akzeptor) und des ^1H -Azonins (73d) ⁷². Lösungen ca. 0.8 M mit Tetramethylsilan als internem Standard bei 34°C.

Das Auftreten von nur fünf Resonanzlinien für die neun Ring-Kohlenstoffatome C¹ bis C⁹ in 54, 63 und 71 ist mit einer

planaren Ringgeometrie mit C_2 -Symmetrie vereinbar. Die C_2 -Symmetrieachse verläuft entlang der exocyclischen C^9-C^{10} -Bindung und halbiert die C^4-C^5 -Bindung. In allen Fällen muß freie Rotation des exocyclischen Substituenten um die C^9-C^{10} -Bindung angenommen werden.



Die Signallage für C^1 bis C^9 in 54, 63 und 71 fällt mit Werten zwischen 107 und 115 in den für einen ungesättigten Neunring mit ein neuntel negativer Ladung pro Kohlenstoffatom erwarteten Bereich. Als Referenz hierzu diente die chemische Verschiebung des all-cis-[9]Annulenansions 5 bei 109⁶, welche sich zwanglos in die Gerade von Abbildung 11 einordnen läßt. Dieser Befund bestätigt somit, daß die Ladung weitgehend im Ringsystem und nur in untergeordnetem Maße über die Carbonyl- bzw. Nitril-Gruppen verteilt ist.

Durch "off-resonance"-Entkopplungsexperimente ließen sich die Resonanzen der Kohlenstoffatome an der exocyclischen Doppelbindung (C^9 und C^{10}) eindeutig zuordnen. Auf eine vernachlässigbare Wechselwirkung zwischen Ring- π -System und Carbonyl-Funktion in den acylierten [9]Annulenansionen 54a und 54b weist die Lage der C^{10} -Resonanz: Sie liegt in dem für Ketone charakteristischen Bereich um 205. Carbonyl-Kohlenstoffatome in gewöhnlichen Metall-Enolaten absorbieren dagegen zwischen 160 und 170 ppm⁷³.

Auffallend ist weiterhin die ungewöhnliche Hochfeldverschiebung von C^9 im Cyan-[9]annulenion (71). Derartige Hochfeldverschiebungen für Kohlenstoffatome in α -Stellung zu einem

Substituenten mit Rotationssymmetrie bzw. sp-Hybridisierung (wie z.B. -CO^+ , N_2^+ , -NC) sind jedoch nicht als Folge hoher Ladung an dem α -Kohlenstoffatom zu interpretieren, sondern müssen als "anomaler" Substituenteneffekt gesehen werden ⁷⁴.

In der Reihe der Nonafulvenolate 55 konnte lediglich das ¹³C-Spektrum von 55b,Li in Tetrahydrofuran registriert werden (s. Tab.5, S.67). Eine Zuordnung der Vinyl-Kohlenstoffsignale ist dadurch erschwert, daß die dem neungliedrigen Ring zugehörigen Signale bis auf C⁹ mit den Phenyl-Signalen zusammenfallen. Das Auftreten dieser Signale zwischen 117 und 130 ppm, d.h. in dem für ungeladene Olefine bzw. Aromaten charakteristischen Bereich, zeigt deutlich, daß die Ladung weitgehend am Sauerstoff konzentriert sein muß.

Von 55a,Li konnte - vermutlich als Folge der Aggregatbildung und/oder rascher Austauschvorgänge (s.S.50) - kein brauchbares ¹³C-NMR-Spektrum erhalten werden. Ebenso verhielt es sich bei den entsprechenden Natriumverbindungen 55a,Na und 55b,Na, bei denen die zur Verhinderung der Valenzisomerisierung erforderliche Tieftemperatur-Spektrenakkumulierung eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der aromatischen Gleichgewichtspartner 54a,Na und 54b,Na verursachte (s.S.43). Als Folge davon konnten bei 0°C nur Mittelwertsignale beobachtet werden.

Die in Tabelle 5 getroffene Zuordnung der Signale für 55b,Li wurde in Anlehnung an die von JACKMAN beschriebenen Daten für Lithium-isobutyrophenon (58, s.S.49) - welches das gleiche Substitutionsmuster am Carbonyl-Kohlenstoffatom aufweist - getroffen ⁷⁵. Außer den vier Phenyl-Kohlenstoffsignalen (ipso-, o-, m-, p-) treten lediglich fünf weitere vinyllische Signale für die Neunring-Kohlenstoffatome auf. Dies ist durch die paarweise Äquivalenz der Ringpositionen bedingt ($\text{C}^1 = \text{C}^8$, $\text{C}^2 = \text{C}^7$, $\text{C}^3 = \text{C}^6$, $\text{C}^4 = \text{C}^5$), die durch die mit dem Gleichgewicht $\text{55b, Li} \rightleftharpoons \text{54b, Li}$ verbundenen raschen Rotation um die exocyclische C⁹-C¹⁰-Bindung zustande kommt (s.S.41). Von diesen

	R ¹	R ²	Solvens	Temp. (°C)	C ⁹	C ¹⁰	C ² -C ⁸ u.a.
<u>55b</u>	-OLi	-C ₆ H ₅	THF	-10	107.7	-	146.6 (ipso-C) 130.6 129.2 } C ¹⁸ , C ^{3,6} , C ^{4,5} 127.4 } o-C, m-C 127.3 } 124.3 } 126.6 p-C 117.1 C ^{2,7}
<u>74a</u>	-OSi(CH ₃) ₃	CH ₃	CDCl ₃	-25	116.0	150.2	129.0; 128.1 127.1; 127.0 126.9; 124.7 122.6; 19.7(CH ₃) 0.8 (OSi(CH ₃) ₃)
<u>20</u> ¹⁹	H	H	THF-d ⁸	-110	143.6	122.3	131.0; 128.7 128.5; 128.3
<u>61</u> ³⁸	-N(CH ₃) ₂	H	CDCl ₃	-10	107.4	146.1	131.6; 128.8 128.2; 127.5 127.3; 123.6 114.3
<u>873</u>	-	-	Aceton-d ⁶	-37	-	-	130.6; 128.8 127.1; 126.6

Tab.5: ¹³C-NMR-Daten einiger Nonafulvene und des all-cis-Cyclononatetraens (8).

Neunring-Signalen können nur das Enolat-Kohlenstoffatom C⁹ (107.7) und die vinylogenen Enolat-Kohlenstoffe C^{2,7} (117.1) zugeordnet werden, da sie aufgrund ihrer höheren Ladungsdichte Hochfeldverschoben im Vergleich zu der Signalgruppe zwischen 124-130 ppm erscheinen. C¹⁰ wird im Spektrum, vermutlich durch den raschen Austausch 55b ⇌ 54b bedingt, nicht sichtbar.

Im Gegensatz zu 55b,Li treten für 10-Methyl-10'-trimethylsiloxy-nonafulven (74a) und 10-Dimethylamino-nonafulven (61) neun Signale für die Ring-Kohlenstoffatome auf. Dies ist mit einer im Sinne der NMR-Zeitskala behinderten Rotation um die exocyclische C⁹-C¹⁰-Bindung vereinbar.

Chloroform eine Halbwertszeit $\sim_{1/2} \sim 3$ min abgeschätzt werden. Sie erfolgt somit fünfmal rascher als die des strukturell ähnlichen Nonafulvenolats $\underline{\underline{55b}},\text{Li}$ (s.S.40).

Die strukturelle Ähnlichkeit der Nonafulvene $\underline{\underline{74a}}$ und $\underline{\underline{74b}}$ mit den Nonafulvenolaten $\underline{\underline{55a}}$ und $\underline{\underline{55b}}$ geht auch aus dem Vergleich ihrer ^1H -NMR-Spektren hervor. So stellt dasjenige von $\underline{\underline{74b}}$ ein Spektrum höherer Ordnung mit acht verschiedenen Ringprotonen dar (s.Abb.12), welches im Vergleich zum Lithium-nonafulvenolat $\underline{\underline{55b}},\text{Li}$ (s.Abb.7, S.39) keine Zuordnung im Vinyl-Protonen Bereich erlaubt. Der Unterschied liegt darin, daß bei $\underline{\underline{55b}},\text{Li}$ die mit dem Dissoziationsgleichgewicht $\underline{\underline{55b}},\text{Li} \rightleftharpoons \underline{\underline{54b}},\text{Li}$ verbundene Rotation um die exocyclische $\text{C}^9\text{-C}^{10}$ -Bindung zu einer paarweise Äquivalenz der Ringprotonen führte (s.S.41); Vergleichbares ist beim Silylenolether $\underline{\underline{74b}}$ nicht gegeben.

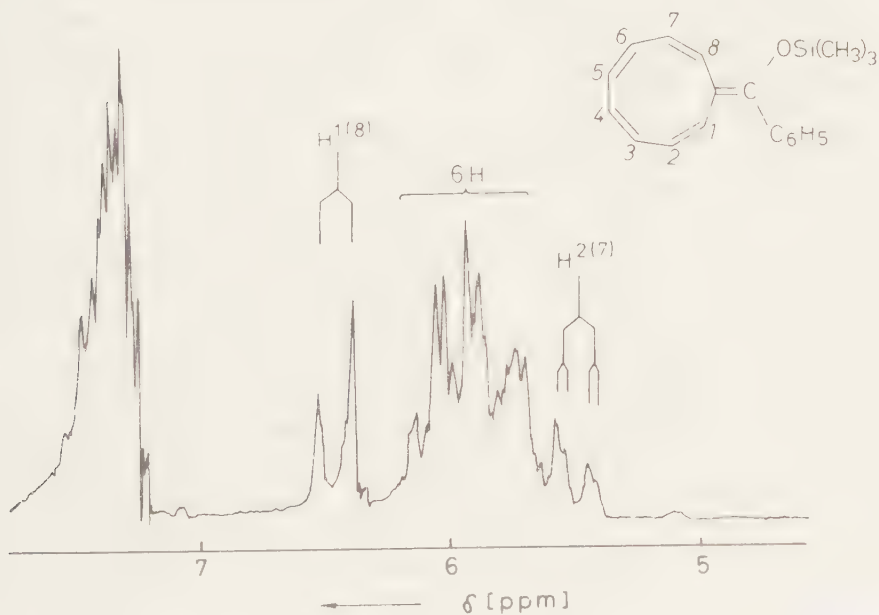


Abb.12: ^1H -NMR-Spektrum des 10-Phenyl-10'-trimethylsiloxy-nonafulvens ($\underline{\underline{74b}}$) in Deuteriochloroform bei -10°C bei einer Meßfrequenz von 100 MHz.

Auffallend bei $\underline{74b}$ ist die vermutlich durch den Anisotropie-Effekt des C^{10} -Phenyl-Substituenten verursachte Tieffeldverschiebung des Signals bei $\delta 6.47$. Durch Vergleich mit $\underline{55b}, Li$ (s.S.39) kann dieses Signal H^1 und das Doppeldublett bei $\delta 5.47$ H^2 oder H^7 zugeordnet werden.

Die Trimethylsilyl-Protonen erscheinen in $\underline{74b}$ bei $\delta 0.0$, während diese in $\underline{74a}$ bei $\delta 0.23$ auftreten. Diese Hochfeldverschiebung in $\underline{74b}$ sollte ebenfalls durch den Anisotropie-Effekt des Phenyl-Substituenten bedingt sein.

2. Darstellung von 10-Methoxy-10'-trimethylsiloxy-nonafulven ($\underline{74c}$) und 10,10'-Bis(trimethylsiloxy)-nonafulven ($\underline{74d}$)

Ließ man eine Tetrahydrofuran-Lösung des Lithium-9-carbomethoxy[9]annulenans ($\underline{63}, Li$) bzw. Lithium-9-lithiocarboxy-[9]annulenans ($\underline{65}, Li$) mit ein bzw. zwei Moläquivalenten Trimethylchlorsilan bei $-78^\circ C$ reagieren, so erhielt man nach der im experimentellen Teil geschilderten Aufarbeitung 10-Methoxy-10'-trimethylsiloxy-nonafulven ($\underline{74c}$) bzw. 10,10'-Bis-trimethylsiloxy-nonafulven ($\underline{74d}$). Da die Anionen $\underline{63}, Li$ und $\underline{65}, Li$ am geeignetsten mit Lithium-bis-trimethylsilylamid ($\underline{53}$) erzeugt werden (s.S.53 und 56), entstehen die Ketenacetale $\underline{74c}$ und $\underline{74d}$ im Gemisch mit Hexamethyldisilazan. Die Thermolabilität und Hydrolyseempfindlichkeit der Nonafulvene $\underline{74c}$ und $\underline{74d}$ gestattete keine vollständige Trennung dieser Produkte. Aus diesem Grund konnte keine Rohausbeutebestimmung vorgenommen werden und ihre 1H -NMR-Untersuchung erfolgte im Gemisch. Die 1H -NMR-Spektren in Chloroform bei $-25^\circ C$ zeigen für $\underline{74c}$ und $\underline{74d}$ im Vinyl-Bereich ein mit den 10-Methyl- und 10-Phenyl-Verbindungen $\underline{74a}$ und $\underline{74b}$ vergleichbares Aufspaltungsmuster. Der Vinylbereich des 10,10'-Bis-trimethylsiloxy-nonafulvens ist in Abbildung 13, S.71, gezeigt. Die Signalzuordnung erfolgte in Analogie zu $\underline{55b}, Li$ (S.39): Aufgrund der symmetrischen Substitution an C^{10} hat man auch in diesem Fall eine paarweise Äquivalenz der

Ringprotonen, wobei das Dublett bei $\delta 6.12$ H^1 und H^8 ($J_{1,2} = J_{7,8} = 12.5$ Hz) und das Doppeldublett bei $\delta 5.47$ ($J_{1,2} = J_{7,8} = 12.5$ Hz, $J_{2,3} = J_{6,7} = 3$ Hz) H^2 und H^7 zugeordnet werden kann. Wegen der Signalüberlappung lassen sich weitere Vinyl-Signale nicht eindeutig zuschreiben. Die Trimethylsilyl-Protonen absorbieren als scharfes Singulett bei $\delta 0.32$.

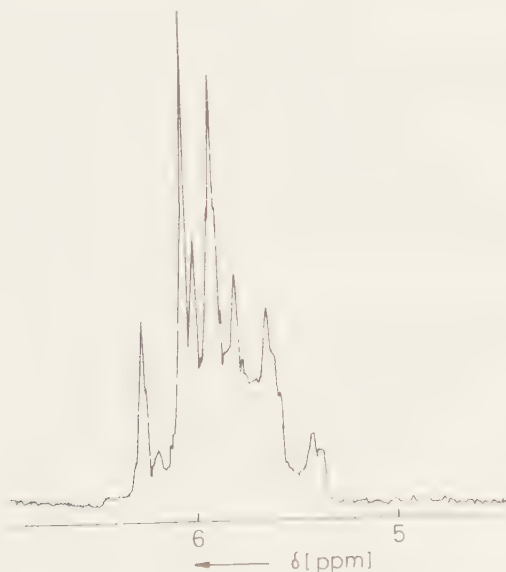
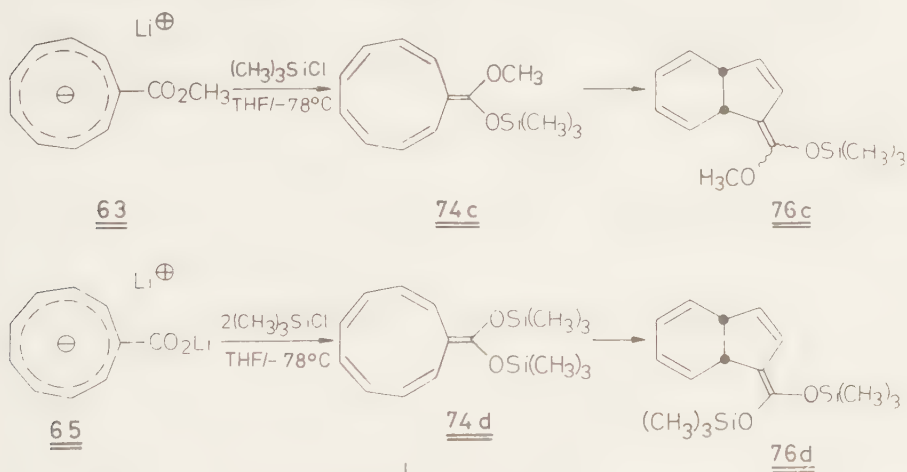
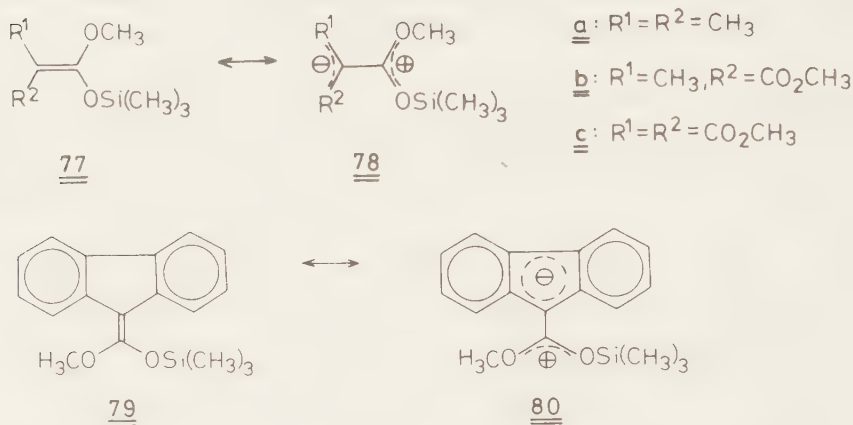


Abb. 13: 1H -NMR-Spektrum des 10,10'-Bis-trimethylsilyloxy-nonafulvens (74d) in Deuteriochloroform bei $-25^\circ C$ mit Hexamethyldisilazan als internem Standard.

^1H -NMR-Spektren von Ketenacetalen des Typs 77 geben Auskunft über die Beteiligung einer dipolaren Grenzstruktur 78 am Grundzustand derartiger Verbindungen ⁷⁶.

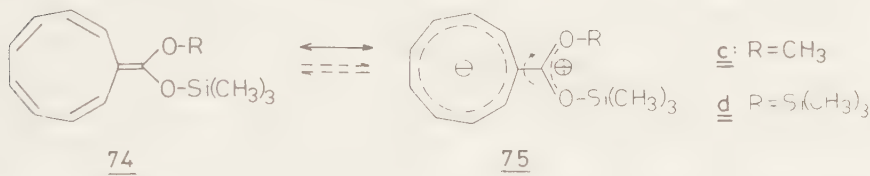


So konnte von AINSWORTH gezeigt werden, daß bei geeigneter Substitution (z.B. 77c) die dipolare Struktur 78 sogar in Lösungsmitteln geringer Polarität wie Chloroform oder Benzol die begünstigte Form darstellt ⁷⁷. Mit zunehmender Beteiligung der dipolaren Form 78 beobachtet man eine Tieffeldverschiebung des Methoxy- bzw. Trimethylsiloxy-Signals im ^1H -NMR-Spektrum. In Tabelle 7 sind diese Verschiebungen für einige Methyltrimethylsilyl-Ketenacetale im Vergleich zu den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Nonafulvene 74c und 74d aufgezeigt.

	Solvens	δOCH_3	$\delta \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$
<u>77a</u>	CCl_4	3.48	0.18
<u>77b</u>	CCl_4	3.52	0.29
<u>77c</u>	CCl_4	3.65	0.35
<u>79</u>	CCl_4	3.92	0.39
<u>74c</u>	CDCl_3	3.63	0.30
<u>74d</u>	CDCl_3	--	0.32

Tab. 7: ^1H -NMR-Verschiebungen einiger Ketenacetale.

Die Signale bei tiefstem Feld liefert das Fluoren-Derivat 74, für welches aufgrund dieser Werte ein hoher Anteil an ionischem Charakter angenommen werden kann ⁷⁷. Die Nonafulvene 74c und 74d nehmen eine Zwischenstellung ein: Die Beteiligung einer dipolaren Form im Sinne von 75 ist nicht ausreichend, um eine Einebnung des Ringes und die damit verbundene Elektronen-delokalisierung zu bewirken.



Eine Stabilisierung der dipolaren Form 75 ließ sich auch nicht durch den Übergang zu Lösungsmitteln größerer Polarität bzw. Donizität erzwingen. In Dimethylsulfoxid und Hexamethylphosphorsäuretriamid traten nach kurzer Zeit Zersetzungserscheinungen auf.

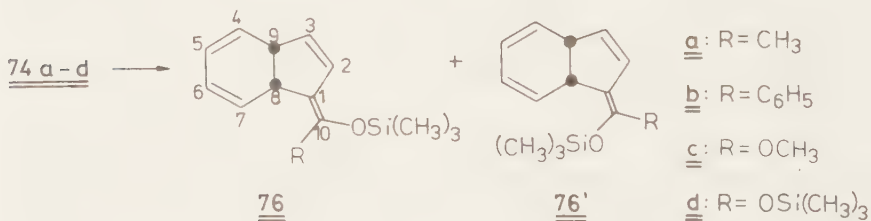
Auch die bei Raumtemperatur rasch erfolgende Valenzisomerisierung von 74c und 74d zu 10-Methoxy-10'-trimethylsiloxy- bzw. 10,10'-Bis-trimethylsiloxy-methylen-8,9-cis-dihydroinden (76c und 76d) deutet darauf, daß eine dipolare Struktur 75 nur unwesentlich zur Beschreibung der Nonafulvene 74c und 74d beiträgt.

Im Gegensatz zu den auf S.50 beschriebenen Beobachtungen für das 10,10'-Bis-dimethylaminononafulven (16), bieten die Kettenacetale 74 nicht die sterischen und elektronischen Voraussetzungen, um die dipolare Konformation 75 unter geeigneten Solvationsbedingungen zum energetischen Grundzustand werden zu lassen.

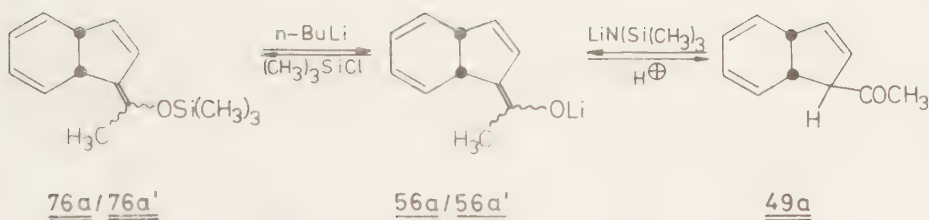
3. Die Charakterisierung der Methylen-8,9-cis-dihydroindene

76a-d

Als Valenzisomerisierungsprodukte der Nonafulvene 74a-d werden die 10,10'-substituierten Methylen-8,9-cis-dihydroindene 76a-d gebildet. Während der Grundkörper dieser Verbindungsklasse als eine extrem labile Verbindung bekannt ist ⁷⁸, stellen die Silylenolether 76a und 76b sowie die Ketenacetale 76c und 76d thermisch beständige Verbindungen dar, die sich bis auf 76b destillieren lassen und in guten Ausbeuten zugänglich sind. Unter Lufteinfluß polymerisieren sie jedoch in wenigen Stunden. Insbesondere die Ketenacetale 76c und 76d sind zudem hydrolytisch leicht spaltbar.



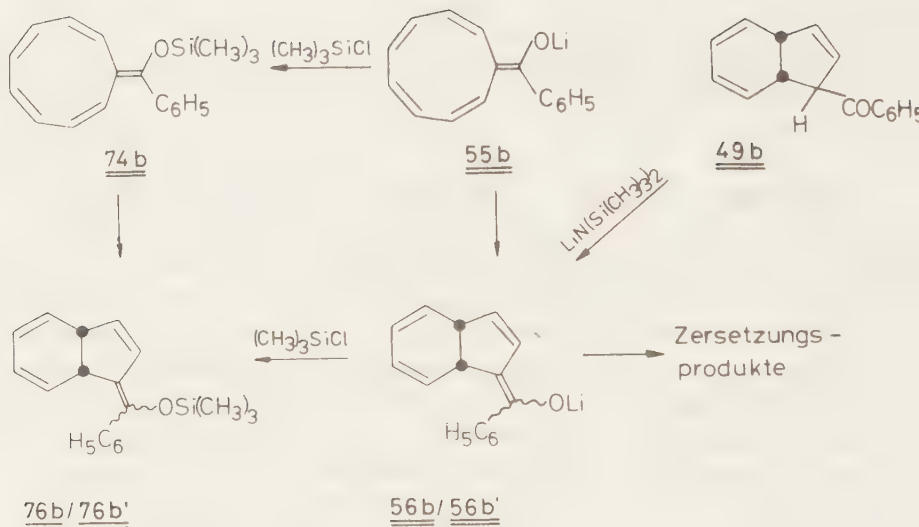
Bis auf 76d entstehen 76a-c als Gemisch zweier Stereoisomere an der exocyclischen Doppelbindung (76 und 76'). Dies geht aus den ^1H -NMR-Spektren hervor, bei denen jeweils zwei Trimethylsilyl-Signale und im Fall von 76c auch zwei Methoxy-Signale auftreten. Eine Trennung dieser Stereoisomerenpaare gelang nicht. Die cis-Ringverknüpfung ging aus den Kopplungskonstanten $J_{8,9}$ im ^1H -NMR-Spektrum hervor, deren Werte zwischen 11 und 12.5 Hz für cis-Dihydroindene charakteristisch sind ²⁶.



Der Silylenolether 76a läßt sich durch Destillation analysenrein gewinnen. Er konnte auch unabhängig durch Trimethylsilylierung des Lithium-Enolats 56a (s.S.40) hergestellt werden, welches vermutlich ebenfalls als Stereoisomergemisch 56a/56a' vorliegt. Das Verhältnis der stereoisomeren Silylenolether 76a und 76a' ist dabei unabhängig vom gewählten Herstellungsweg: Erzeugt man diese durch thermische Valenzisomerisierung von 74a oder durch Trimethylsilylierung von 56a/56a', so erhält man identische $^1\text{H-NMR-Spektren}$.

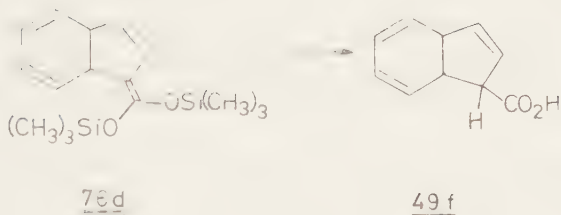
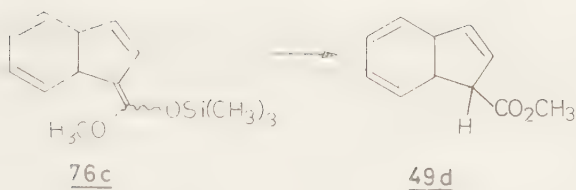
Die Silylenolether 76a, 76a' ließen sich durch n-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur in die stereoisomeren Enolat-Anionen 56a, 56a' rückspalten. Protonierung dieses Gemisches mit Essigsäure lieferte das Keton 49a (s.S.36); Abfangen mit Acetylchlorid ergab die stereoisomeren Enolacetate 84a/84a' (s. folgender Abschnitt B).

Im Falle der Silylenolether 76b/76b' konnten diese nur durch thermische Valenzisomerisierung von 74b rein erhalten werden. Versuchte man zu 76b/76b' durch die thermische Isomerisierung 55b, Li $\rightarrow$ 56b, 56b' und anschließende Trimethylsilylierung zu gelangen, so entstanden neben den erwünschten Produkten erhebliche Anteile an nicht identifizierten Zersetzungsprodukten.



Es zeigte sich, daß die Lithium-Enolate 56b/56b' schon bei tieferen Temperaturen ($T < -60^\circ\text{C}$) unerwünschte Nebenreaktionen eingehen. Deprotonierungs-Reprotonierungs-Experimente am Keton 49b sowie der Versuch der Spaltung der Silylenolether 76b/76b' mittels Lithiumalkylen zu 56b/56b' bestätigten diese Beobachtung. Wie Molekülmodelle zeigen, ist eine koplanare Stellung der Benzoyl-Gruppe mit dem Dihydroinden-Fünfring im Anion 56b aus sterischen Gründen erschwert. Diese unterbrochene Konjugation in 56b ist vermutlich der Grund für dessen Unbeständigkeit ⁷⁹.

Die Ketenacetale 76c und 76d stellen ebenfalls destillierbare Flüssigkeiten dar, die sich jedoch nicht analysenrein gewinnen ließen. Sie konnten jedoch durch Methanol oder beim chromatographischen Reinigungsversuch an Florisil leicht in den Carbonester 49d bzw. in die Carbonsäure 49f überführt werden, die aufgrund ihrer bekannten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identifiziert wurden (s.S. 54 und 56).



B. Die Reaktion mit Acylierungsreagentien

Enolat-anionen können als ambivalente Nukleophile mit Alkylierungs- und Acylierungsmitteln am Kohlenstoff und/oder am Sauerstoff reagieren. Werden Lösungen von Metall-enolaten in dipolar aprotischen Lösungsmitteln langsam zu überschüssigem Acylierungsmittel gegeben, so entstehen unter den Bedingungen kinetischer Reaktionskontrolle bevorzugt die am Sauerstoff acylierten Produkte ⁸⁰.



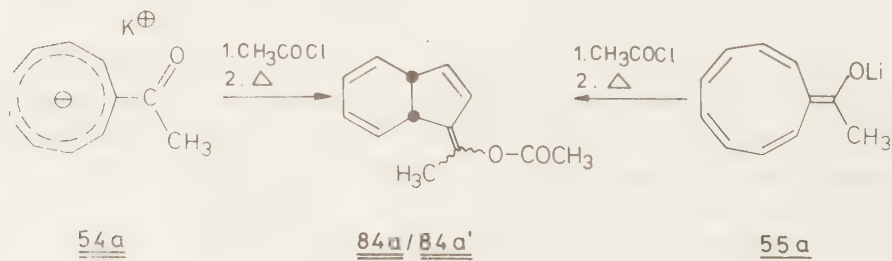
Dabei gilt ⁸¹, daß jede Änderung der Bedingungen, die die Bildung von Kontakt-Ionenpaaren 83b begünstigt, wie die Verwendung von unpolaren Lösungsmitteln und/oder von Gegenionen wie Halomagnesium, Lithium oder Natrium ($\text{M} = \text{MgHal}$, Li , Na), die Ausbeute an Kohlenstoff-acylierten Produkt ansteigen läßt. Führt man die Reaktion dagegen unter Bedingungen durch, die das Vor-

liegen der Metallenolate als Solvens-getrennte Ionenpaare 82 begünstigen, so steigt das Sauerstoff/Kohlenstoff-Acylierungsverhältnis wiederum an.

Als Modellverbindung für Ionen-separierte Enolat-anionen 82 können die α -Quecksilber-Ketone 81 ($M = \text{HgX}$) gelten. Sie werden ausschließlich am Sauerstoff acyliert ⁸¹. Im Gegensatz dazu werden z.B. die Silylenolether 83a ($M = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$) als Modellverbindungen für die strukturell vergleichbaren Kontakt-Ionenpaare 83b ausschließlich am Kohlenstoff acyliert ⁸².

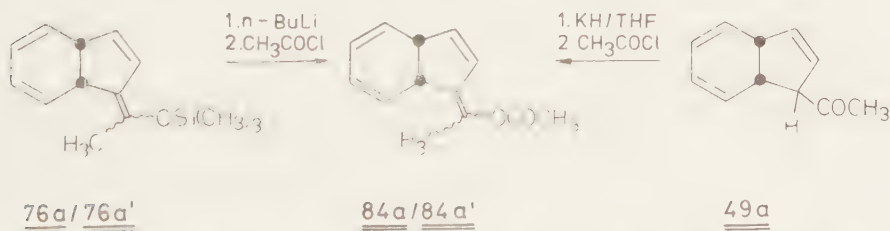
Zur Untersuchung des Einflusses des Ionenpaarcharakters auf das Sauerstoff/Kohlenstoff-Acylierungsverhältnis erschienen die acylierten [9]Annulen-anionen 54 sowie die Nonafulvenolate 55 besonders geeignet. Während 54 strukturell eher der Ionen-separierten Modellverbindung 81 entspricht, wird 55 am geeignetsten als Kontakt-Ionenpaar mit kovalentem Bindungsanteil wie 83a bzw. 83b beschrieben.

Ließ man Tetrahydrofuran-Lösungen des 9-Acetyl-[9]annulen-anions 54a,K oder des Lithium-10-methyl-nonafulvenolats 55a,Li mit Acetylchlorid unter Bedingungen kinetischer Reaktionskontrolle reagieren, so wurden nach der Valenzisomerisierung der primär gebildeten Neunring-Verbindungen Reaktionsgemische isoliert, die nahezu identische ¹H-NMR-Spektren zeigten. Die Dünnschicht-chromatographische Auftrennung dieser Reaktionsgemische ergab, daß sich in beiden Fällen die stereoisomeren 10-Methyl-10'-acetoxy-methylen-8,9-cis-dihydroindene (84a und 84a') gebildet hatten.



In Ausbeuten zwischen zehn und zwanzig Prozent entstand zudem ein Gemisch verschiedener Kohlenstoff-Acylierungsprodukte, deren Trennung nicht gelang und über deren Struktur folglich keine Aussage getroffen werden konnte.

Da es sich bei 84a und 84a' tatsächlich um die Enolacetate handelte, konnte anhand spektroskopischer Daten sowie auch durch unabhängige Synthese ermittelt werden. Dabei gelang Dünnschicht-chromatographisch die Abtrennung eines der beiden Stereoisomeren 84a, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($\delta = 1.96$, s, CH_3 ; 2.07, s, COCH_3 ; 3.71, AB, H^8 und H^9 , $J_{8,9} = 12$ Hz; 5.43-5.90, 5H, m; 6.23, dd, H^2 , $J_{2,3} = 7$ Hz) und charakteristische IR-Banden (1680 cm^{-1} , Enol $\text{C}=\text{C}$; 1755 cm^{-1} , $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$) die Bestimmung der Stereochemie an der exocyclischen Doppelbindung allerdings nicht ermöglichten. Das andere Enolacetat (84a') konnte von den Kohlenstoff-Acylierungsprodukten nicht abgetrennt werden. Es unterscheidet sich von 84a im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch die bei etwas höherem Feld liegende Absorption des Acetyl- CH_3 -Signals ($\delta 2.03$).



Die Enolacetate 84a und 84a' konnten innerhalb der NMR-Meßgenauigkeit frei von Kohlenstoff-Acylierungsprodukten aus den Silylenolethern 76a/76a' durch Spaltung mit n-Butyllithium bei 0°C und anschließende Acylierung mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid erzeugt werden. Ebenso gelang es, 84a/84a' aus dem Keton 49a durch Deprotonierung und anschließende Acylierung zu gewinnen.

Die Spaltung der Enolacetate 84a, 84a' mit n-Butyllithium und

die anschließende Trimethylsilylierung zu $\underline{\underline{76a}}/\underline{\underline{76a'}}$ erfolgte in guten Ausbeuten und kann als weiterer Konstitutionsbeweis für $\underline{\underline{84a}}/\underline{\underline{84a'}}$ gewertet werden.

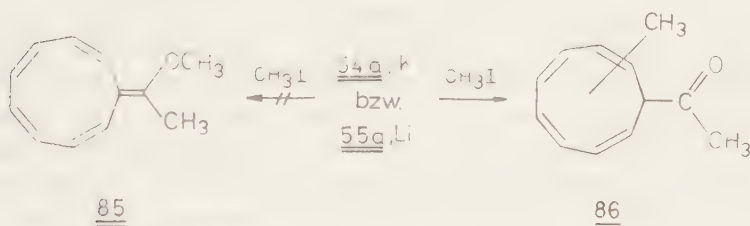
Nahezu identische $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden auch für die Acylierungsprodukte des 9-Benzoyl-[9]annulenans $\underline{\underline{54b}},\text{K}$ bzw. des Lithium-10-phenyl-nonafulvenolats $\underline{\underline{55b}},\text{Li}$ erhalten. Eine Auftrennung der gebildeten Gemische gelang in diesen Fällen nicht. Unter den Bedingungen der Chromatographie trat rasche Zersetzung ein. Ein Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit demjenigen von $\underline{\underline{84a}}/\underline{\underline{84a'}}$ legte auch hier nahe, daß die Enolacetate bevorzugt gebildet wurden.

Wie läßt sich das in etwa gleiche Sauerstoff/Kohlenstoff-Acylierungsverhältnis unabhängig davon, ob $\underline{\underline{54}}$ oder $\underline{\underline{55}}$ eingesetzt wurde, verstehen? Eine mögliche Erklärung stellt das im Falle der Lithium- und Natrium-Verbindungen bewiesene dynamische Gleichgewicht $\underline{\underline{54}} \rightleftharpoons \underline{\underline{55}}$ dar (s.S.41 und 43). Legt man die plausible Annahme zugrunde, daß die Ionen-separierte Spezies $\underline{\underline{54}}$ mit dem Acylierungsmittel schneller reagierte als $\underline{\underline{55}}$ ⁸¹, so ist bei genügend rascher Gleichgewichtseinstellung in allen Fällen $\underline{\underline{54}}$ die reaktive Spezies. Dies würde sowohl die vom eingesetzten Enolat-anion unabhängige Produktverteilung als auch die vorwiegende Sauerstoff-Acylierung erklären.

C. Die Reaktion mit Alkylierungsmitteln

Für die Reaktion von Alkylierungsmitteln mit Enolat-anionen gelten bezüglich des Sauerstoff/Kohlenstoff-Alkylierungsverhältnisses die gleichen Kriterien wie im vorangehenden Abschnitt für die Acylierungsreaktion erläutert. Im Falle der Alkylierung findet man zusätzlich eine deutliche Abhängigkeit dieses Verhältnisses vom verwendeten Alkylierungsmittel⁷⁴. So reagiert Methyljodid beispielsweise bevorzugt mit dem Kohlenstoff eines Enolat-anions.

Die Reaktion einer Tetrahydrofuran Lösung von 9-Acetyl-[9]annulen-anion 54a,K oder von Lithium-10-methyl-nonafulvenolat 55a,Li mit einem Überschuß Methyljodid lieferte ein komplexes Gemisch verschiedener Kohlenstoff-Alkylierungsprodukte 86.



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieses Gemisches gab keinen Hinweis auf die Bildung eines Enolethers 85. Auch unter Bedingungen, die eine Sauerstoff-Alkylierung begünstigen sollten, wie z.B. durch Zusatz von Hexamethylphosphorsäuretriamid zur Lösung des Anions und der Verwendung von Dimethylsulfat als Methylierungsreagenz, bildeten sich nur Kohlenstoff-Methylierungsprodukte (86).

D. Die Reaktion mit Protonsäuren

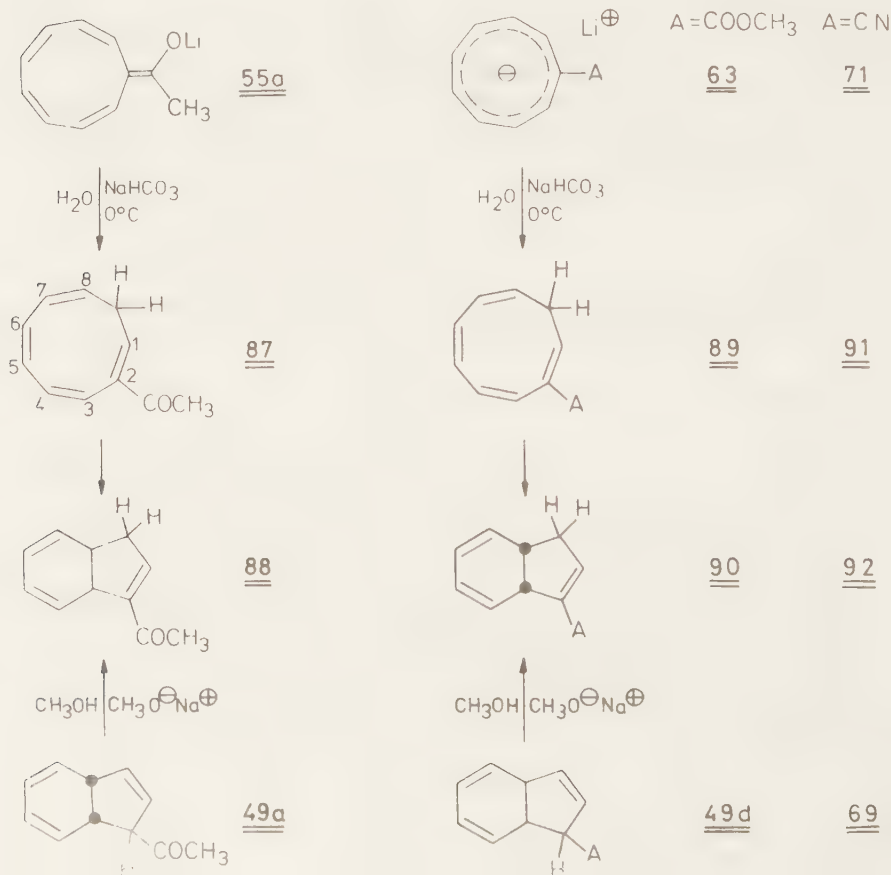
1. Thermodynamische Reaktionskontrolle

Der Reaktionsablauf bei der Protonierung der in dieser Arbeit untersuchten Anionen erwies sich als stark abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen.

Ließ man die Lösungen der jeweiligen Anionen mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung bei 0°C reagieren, so bildeten sich die thermodynamisch stabileren Neunring-Verbindungen, deren Substituenten in Konjugation mit dem Ring- π -System stehen.

So bildete sich aus Lithium-10-methyl-nonafulvenolat 55a, Li 2-Acetyl-1,3,5,7-cyclononatetraen (87), dessen Struktur aus dem ^1H -NMR-Spektrum hervorging ($\delta = 2.35$, s, COCH_3 ; 3.25, dd, H^9 und $\text{H}^{9'}$, $J_{1,9} = 7.5$ Hz, $J_{8,9} = 5$ Hz; 5.5-6.5, m, H^3 - H^8 ; 7.13, t, H^1 , $J_{1,9} = 7.5$ Hz). Bei Raumtemperatur isomerisierte 87 in das 3-Acetyl-8,9-cis-dihydroindene (88).

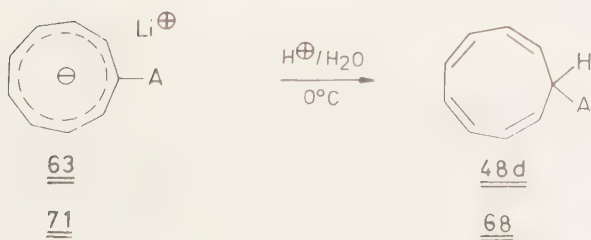
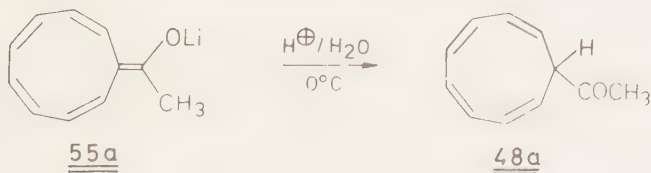
In analoger Weise bilden sich aus 9-Carbomethoxy- und 9-Cyan-[9]annulen anion (63 und 71) die 2-substituierten-1,3,5,7-cyclononatetraene 89 und 91. Diese, mit 87 strukturell verwandten Verbindungen isomerisierten bei Raumtemperatur in die entsprechenden 3-substituierten 8,9-cis-Dihydroindene 90 und 92.



Die Dihydroindene 87, 90 und 92 ließen sich auch durch basen-katalysierte Isomerisierung aus den nicht-konjugierten 1-substituierten 8,9-cis-Dihydroindenen 49a, 49d und 69 erhalten. Es zeigte sich, daß die Bedingungen zur Isomerisierung sehr unterschiedlich sind: Während bei dem Carbonester 49d sich diese sehr rasch vollzog, bedurfte es bei der Acetyl-Verbindung 49a und der Cyan-Verbindung 69 längerer Reaktionszeiten und höherer Temperaturen. Der Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der auf diesem Weg erhaltenen konjugierten Dihydroindene mit denen der durch thermische Valenzisomerisierung aus 87, 89 und 91 erhaltenen, zeigte, daß es sich jeweils um die gleichen Verbindungen handelt.

2. Kinetische Reaktionskontrolle

Ließ man Tetrahydrofuran-Lösungen der Neunring-Anionen 55a, Li, 63 oder 71 bei 0°C mit starken Säuren wie z.B. Schwefelsäure reagieren, so zeigten die ^1H -NMR-Spektren der isolierten Cyclo-nonatetraene, daß Protonierung ausschließlich am Kohlenstoffatom 9 stattgefunden hatte. Es bildeten sich somit die nicht-konjugierten Verbindungen 48a, 48d und 68, welche anhand ihrer bekannten ^1H -NMR-Spektren (s.S.35 und 58) identifiziert wurden.



Die Bildung der thermodynamisch instabileren Cyclononatetraene $\underline{48a}$ ($A = \text{COCH}_3$), $\underline{48d}$ ($A = \text{COOCH}_3$) und $\underline{68}$ ($A = \text{CN}$) bei der Protonierung der Anionen $\underline{55a}$, $\underline{63}$ und $\underline{71}$ ist in Einklang mit Überlegungen von GOMPPER⁸⁰ und WAGNER⁸³, wonach die kinetisch gelenkte Reaktion am Zentrum der größten Ladungsdichte, d.h. am Akzeptor-substituierten Kohlenstoffatom der entsprechenden Anionen, stattfinden sollte.

V. Experimenteller Teil

A. Allgemeines

1. Physikalische Meßgeräte

¹H-NMR-Spektrometer A-60 und XL-100 der Firma Varian-Associates. Alle Signale sind in δ -Werten angegeben, bezogen auf $\delta = 0$ für Tetramethylsilan. Bei den Anion-Lösungen die mit Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amiden (51, 52, 53) hergestellt wurden, wurde das Trimethylsilyl-Signal von Hexamethyldisilazan als Standard gewählt. Seine Lage ist 0.05 ppm Tieffeld-verschoben gegen Tetramethylsilan. Die Angaben zur Aufspaltung der NMR-Signale bedeuten: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett, mc = bei ... zentriertes Multiplett. Bei Hoch- und Tieftemperaturmessungen wurde die Variable-Temperature-Control-Einheit der Firma Varian-Associates verwendet und zur Temperaturbestimmung die Differenz der chemischen Verschiebung der Glykol- bzw. Methanolbanden herangezogen.

¹³C-NMR-Spektrometer XL-100 der Firma Varian-Associates, FT-Zusatz S 124 XL. Die Temperaturmessungen wurden mit einem Kupfer-Constantan Thermoelement durchgeführt.

IR-Spektrometer Modell 125 der Firma Perkin-Elmer.

Massenspektrometer AEI MS 902 der Firma Ass. Electrical Industries.

2. Analysen, Schmelzpunkte

Die Analysen führten Herr H.Schulz und Frau M.Schwarz, Institut für Organische Chemie der Universität München durch. Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

3. Reinigung der Lösungsmittel und des Stickstoffs

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach Vorschriften, die W.BUNGE⁸⁴ zusammengefaßt hat. Die für die Herstellung der Carbanionen benötigten Lösungsmittel Diethylether, Tetrahydrofuran und 1,2-Dimethoxyethan wurden zunächst an neutralem Aluminiumoxid (Woelm) vorgereinigt und danach von Natriumanthracenid bei 0°C in das mit flüssigem Stickstoff gekühlte Reaktionsgefäß abdestilliert. Dimethylsulfoxid wurde von Calciumhydrid abdestilliert, Hexamethylphosphorsäuretriamid wurde nach der Vorschrift von KLOOSTERZIEL⁸⁵ gereinigt.

Alle Arbeiten wurden - wie bei metallorganischen Verbindungen üblich - unter nachgereinigtem Stickstoff (BTS Katalysator der Badischen Anilin und Sodafabrik AG, 200°C) durchgeführt.

4. Bereitung der Basen

Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (53) wurde durch Zusammengeben äquivalenter Mengen n-Butyllithium in Hexan mit Hexamethyldisilazan (Merck) in Tetrahydrofuran bei 0°C gewonnen. Das Hexan wurde anschließend am Hochvakuum bei -30°C abgezogen.

Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (52) wurde aus Natriumamid und Hexamethyldisilazan in Benzol nach Literaturvorschrift hergestellt⁸⁶.

Kalium-bis(trimethylsilyl)amid (51) wurde nach C.A.BROWN⁸⁷ aus Kaliumhydrid (Alfa Inorganics) und Hexamethyldisilazan dargestellt.

Methylsulfinmethylnatrium (Dimsyl-Na) wurde aus 90 proz. Natriumhydrid (Schuchard) in DMSO bei 60-70°C hergestellt⁸⁸.

B. Herstellung des cis,cis,cis,trans-[9]Annulenaniums (6)

Die Herstellung folgte der Vorschrift von ROCHE⁸ aus anti-

9-Methoxy-cis-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (7) und Alkalimetallen.

C. cis,cis,cis,trans-[9]Annulenanium mit Organometallchloriden

1. ¹H-cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-Cyclononatetraenyl-trimethylsilan (26a)

Zu einer Lösung von 10 mmol des Natrium-cis,cis,cis,trans-[9]Annulenaniums (6b) in 25 ml THF wurden in rascher Tropfenfolge 1.3 ml (10.1 mmol) frisch destilliertes Trimethylchlorsilan bei -20°C gegeben. Nach einstündiger Reaktionsdauer bei dieser Temperatur zeigte das ¹H-NMR-Spektrum quantitative Umsetzung. Anschließend wurde das Lösungsmittel zwischen 0 und -10°C am Hochvakuum weitgehend abgezogen. Der Rückstand wurde in 30 ml, auf -10°C vorgekühltes Pentan digeriert. Das in Pentan nicht lösliche Natriumchlorid wurde mittels einer Fritte abgetrennt. Aufgrund der Thermolabilität des Produktes 26a wurde zu diesem Zweck eine mit einem Kühlmantel umgebene Fritte verwendet, durch die auf -10°C gekühltes Methanol eines Kryostaten geleitet wurde. Aus dem Filtrat wurden nach Abziehen des Pentans bei -20°C 1.55g (81%) eines orange-gelben Öls isoliert (26a). ¹H-NMR (CDCl₃, -25°C): δ = 5.72 (mc, 8H, H¹-H⁸), 3.42 (t, J = 5.5 Hz, 1H, H⁹), 0.0 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

2. ¹H-cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-Cyclononatetraenyl-trimethylgerman (26b)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgte analog zu C.1. aus 10 mmol 6b in 25 ml THF und 1.24 ml (10.0 mmol) Trimethylgermaniumchlorid. Es wurden 1.68g (71%) eines gelben Öls isoliert (26b).

¹H-NMR (CDCl₃, -25°C): δ = 5.35-6.15 (m, 8H, H¹-H⁸), 3.27 (t, J = 4.5 Hz, 1H, H⁹), 0.13, 0.16 (s, 9H, Ge(CH₃)₃)

3. $^1\text{h-cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-Cyclononatetraenyl-trimethyl-}$
stannan ($\underline{\underline{26c}}$)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgte analog zu C.1. aus 10 mmol $\underline{\underline{6b}}$ in 25 ml THF und 2.0g (10.0 mmol) frisch sublimiertem Trimethylzinnchlorid. Es wurden 2.2g (78%) eines gelben Öls isoliert ($\underline{\underline{26c}}$), dessen $^1\text{H-NMR}$ auch bei sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß die Bildung geringer Mengen cis,cis-cis,cis-Cyclononatetraens ($\underline{\underline{8}}$) anzeigte. Zur Untersuchung des temperaturabhängigen Verhaltens in $\underline{\underline{26c}}$ in THF in Gegenwart von Lithiumchlorid s.S.29, erfolgte die Darstellung aus dem Lithium-Salz des cis,cis,cis,trans-[9]Annulenans ($\underline{\underline{6a}}$) und Trimethylzinnchlorid. Diese Lösung wurde direkt zur $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung herangezogen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -25°C): $\delta = 5.60$ (m, $\Delta_{1/2} = 20$ Hz, 8H, $\text{H}^1\text{-H}^8$), 0.15 (s, 9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, $J^{117,119}\text{Sn-C-}^1\text{H} = 51$ Hz).

4. $^1\text{h-cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-Cyclononatetraenyl-dimethylar-}$
sin ($\underline{\underline{26d}}$)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgte analog zu C.1. aus 10 mmol $\underline{\underline{6b}}$ in 25 ml. THF und 1.40g (10.0 mmol) Dimethyl-Arsen (III)chlorid ⁸⁹. Es wurden 1.75g (83%) eines orangen Öls isoliert ($\underline{\underline{26d}}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -25°C): $\delta = 5.3\text{-}6.1$ (m, 8H, $\text{H}^1\text{-H}^8$), 3.64 (t, $J = 5.5$ Hz, 1H, H^9), 0.97 (s, 6H, $\text{As}(\text{CH}_3)_2$).

D. 1-Substituierte-8,9-cis-dihydroindene und deren Cycload-
dukte

1. 1-Trimethylsilyl-8,9-cis-dihydroinden ($\underline{\underline{28a}}$)

Die thermische Valenzisomerisierung von $\underline{\underline{26a}}$ durch vierstündi-

ges Erhitzen des nach C.1. erhaltenen Öls 26a auf 60°C ergab quantitativ 28a (NMR-spektroskopisch bestimmt). Destillative Aufarbeitung (Sdp. 36-38°C/10⁻³ Torr) ergab 820 mg (43% bezogen auf 26a) eines leicht gelblichen Öls (28a).

¹H-NMR (CDCl₃): δ=5.28-6.00 (m, 6H), 2.8-3.7 (m, AB-System, J_{8,9} = 13 Hz, 2 H, H⁸+H⁹) 1.95 (mc, 1H, H¹), 0.0 (s, 9H, Si(CH₃)₃);

MS (70 eV): m/e = 190 (13%, M⁺), 117 (8%), 73 (100%).

a) 5-Trimethylsilyl-8,8,9,9-tetracyan-tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undeca-3,10-dien (30a)

380 mg (2 mmol) 28a wurden mit 512 mg (4 mmol) Tetracyanethylen (29a) in 8 ml eines 1 : 1 Tetrahydrofuran : Diethylether-Gemisches bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 24 h wurde überschüssiges 29a durch dreimaliges Auswaschen mit einer gesättigten Natriumhydrogensulfit-Lösung in Wasser zerstört. Aus der etherischen Phase wurden nach Umkristallisation aus Methanol 140 mg (44%) des Adduktes 30a isoliert, Schmp. 132-133°C.

C₁₈H₁₈N₄Si (318.0) Ber. C 67.88 H 5.70

Gef. C 68.19 H 5.70

2. 1-Trimethylgermyl-8,9-cis-dihydroindolen (28b)

28b wurde analog zu D.1. durch thermische Valenzisomerisierung nahezu quantitativ aus 26b erhalten. Destillative Aufarbeitung (Sdp. 48-52°C/10⁻³ Torr) ergab 92 mg (39% bezogen auf 26b) eines hellgelben Öls (28b).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.4-6.1 (m, 6H), 2.9-3.7 (m, AB-System, J_{8,9} = 13 Hz, 2H, H⁸, H⁹), 2.1 (mc, 1H, H¹), 0.16 (s, 9H, Ge(CH₃)₃).

MS (70 eV): m/e = 236 (13%, M⁺), 119 (87%), 117 (66%), 116 (100%).

a) 5-Trimethylgermyl-tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undeca-3,10-dien-8,9-dicarbonsäureanhydrid (30b)

100 mg (0.42 mmol) 28b wurden zu einer Lösung von 50 mg (0.48 mmol) Maleinsäureanhydrid (29b) in 5 ml Benzol gegeben. Nach 24 h wurde diese Lösung eingeeengt, wobei 30b auskristallisierte. Umkristallisation aus einem Gemisch Pentan : Benzol = 3 : 1 ergab 40 mg (24%) des Adduktes 30b, Schmp. 138-140°C

C₁₆H₂₀GeO₃ (332.9): Ber. C 57.80 H 6.03
Gef. C 57.96 H 6.07

3. 1-Trimethylstannyl-8,9-cis-dihydroinden (28c)

28c wurde analog zu D.1. als Gemisch zweier Isomerer (exo-28c und endo-28c) durch thermische Valenzisomerisierung von 26c in Chloroform erhalten. Diese Isomerisierung konnte kinetisch verfolgt werden (s.S. 8). Die Isomeren exo-28c und endo-28c entstanden dabei in nahezu quantitativer Ausbeute im Verhältnis 62 : 38, wie aus der Integration der jeweiligen (CH₃)₃Sn-Signale im ¹H-NMR-Spektrum ermittelt werden konnte. Destillative Aufarbeitung des Gemisches (Sdp. 72-74°C/10⁻³ Torr) ergab 1.20 g (42%, bezogen auf 26c) eines hellgelben Öls (exo-28c und endo-28c).

MS (70 eV): m/e = 282 (18%, M⁺), 165 (100%), 117 (60%) 116 (70%).

a) Die Trennung von exo-28c und endo-28c

Die Trennung erfolgte durch Dickschichtchromatographie an Aluminiumoxid mit Pentan : Ether 5 : 1 als Laufmittel. Die Herstellung der Platten erfolgte nach der im Münchner Institut üblichen Methode. Auftragung von 120 mg (0.42 mmol) exo- und endo-28c in 2 ml Lösungsmittelgemisch ergab 55 mg (0.19 mmol, 47%)

einer langsamer wandernden Fraktion, welche ^1H -NMR-spektroskopisch als exo-28c identifiziert wurde und 28 mg (0.1 mmol, 22%) einer schneller wandernden Fraktion die als endo-28c charakterisiert wurde (s.S. 8).

^1H -NMR (CCl_4): exo-28c: δ = 5.2-6.0 (m, 6H), 3.30 (mc, AB-System, $J_{8,9}$ = 13 Hz, 2H, H^8, H^9), 2.18 (mc, 1H, H^1), 0.08 (s, 9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, $J^{117,119}\text{Sn-C-}^1\text{H}$ = 51 Hz).

endo-28c: δ = 5.0-6.0 (m, 6H), 3.3-3.8 (m, AB-System, $J_{8,9}$ = 13 Hz, 2H, H^8, H^9), 2.60 (m, $J_{1,8}$ = 11 Hz, 1H, H^1), 0.0 (s, 9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, $J^{117,119}\text{Sn-C-}^1\text{H}$ = 51 Hz).

b) 5-Trimethylstannyl-tricyclo[5.2.2.0^{2,6}] undeca-3,10-dien-8,9-dicarbonsäureanhydrid (30c)

200 mg (0.70 mmol) eines Gemisches von endo- und exo-28c wurden mit 98 mg (1.0 mmol) Maleinsäureanhydrid in Benzol umgesetzt. Sechsstündiges Rückflußkochen dieser Lösung ergab nach Einengen und Umkristallisation aus Pentan : Benzol, 1 : 1 140 mg (0.36 mmol, 51%) des Adduktes 30c, Schmp. 132.134°C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Sn}$ (378.9) Ber. C 50.71 H 5.31

Gef. C 50.83 H 5.31

4. 1-Dimethylarsin-8,9-cis-dihydroinden (28d)

28d wurde analog zu D.1. durch thermische Valenzisomerisierung aus 26d nahezu quantitativ erhalten (^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt). Destillative Aufarbeitung (Sdp. 46-49°C/10⁻³ Torr) ergab 1.10 g (51% bezogen auf 26d) einer nahezu farblosen Flüssigkeit (28d), die erhebliche Oxidationsempfindlichkeit aufweist.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 5.3-6.0 (m, 6H), 2.9-3.8 (m, AB-System $J_{8,9}$ = 13 Hz, 2H, H^8 , H^9), 2.66 (mc, 1H, H^1), 0.95 und 0.98 (jeweils s, 6H, $\text{As}(\text{CH}_3)_2$).

a) 8,9-cis-Dihydroindenyl-trimethylarsoniumiodid (31)

Eine Lösung von 1.10 g (51 mmol) 28d in THF wurde bei Raumtemperatur mit 5 Moläquivalenten Methyljodid umgesetzt. Nach kurzer Zeit schied sich das Arsoniumiodid ab, welches nach Umkristallisation aus Ethanol 1.41 g (3.9 mmol, 77%) 31 ergab, Schmp. 146-148°C.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 5.4-6.1 (m, 6H), 3.6-4.0 (m, 3H, H^1 , H^8 , H^9), 2.0 (s, 9H, $\text{As}(\text{CH}_3)_3$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{AsI}$ (364.0) Ber. C 39.85 H 4.95
Gef. C 39.71 H 5.05

E. Versuche zur Darstellung der Cyclononatetraenyl-Ylide 41
und 44

1. Darstellung des Cyclononatetraenyl-trimethylarsoniumiodids 31a

Die Herstellung des zu 31 valenzisomeren Arsoniumiodids 31a erfolgte analog zu D.4.a) aus 26d und Methyljodid. Zur Verhinderung der Valenzisomerisierung 31a $\rightarrow$ 31 wurden Temperaturen um -10°C eingehalten, was eine längere Reaktionsdauer von 24 h erforderte. Nach Abziehen des überschüssigen Methyljodids wurde das ausgefallene Arsoniumiodid 31a durch Zusatz von Dimethylsulfoxid weitgehend in Lösung gebracht. Diese Suspension wurde für Deprotonierungsversuche eingesetzt.

a) Cyclononatetraenyl-trimethylarsoniumiodid (31a) mit Basen

Wurde die nach E.1) hergestellte Suspension von ca. 800 mg (0.21 mmol) 31a mit einem Moläquivalent Dimsyl-Natrium in DMSO oder einem Moläquivalent Kalium-tertiärbutylat in THF umgesetzt, so zeigte das ^1H -NMR-Spektrum dieser Lösungen die nahezu quantitative Bildung des all-cis-[9]Annulenaniums (5) an ($\delta = 6.97$, s).

2. Darstellung des Cyclononatetraenyl-diphenylmethyl-phosphoniumiodids (43)

2.10 g (9.7 mmol) Diphenylchlorphosphin wurden mit 25 ml einer THF-Lösung die 10 mmol des Natrium-cis,cis,cis,trans-[9]annulenaniums (6b) enthielt bei -20°C umgesetzt. Nach 6 h zeigte das ^1H -NMR-Spektrum, daß 6b vollständig abreagiert hatte. Die Aufarbeitung dieser Lösung erfolgte analog zu D.1.. Es wurden 1.80 g (60%) eines zähen, orange-gelben Öls isoliert (42), welches, in 12 ml THF gelöst, mit einem etwa zehnfach-molaren Überschuß an Methyljodid 24 h bei -10°C zur Reaktion gebracht wurde. Aus dieser Lösung wurden 82 mg (2.5 mmol, 42% bezogen auf 42) des Phosphoniumiodids 43 abfrittiert. Die vollständige Befreiung vom Lösungsmittel gelang jedoch nicht, da die Probe wegen der leichten Valenzisomerisierung bei Temperaturen unterhalb 0°C gehalten werden mußte.

^1H -NMR: $\delta = 7.4\text{--}8.2$ (m, 10H, Phenyl-H), 5.1-6.0 (m, 9H, Vinyl-H und H^9), 2.82 (d, J $^{31}\text{P-C-}^1\text{H} = 13 \text{ Hz}$, CH_3)

a) Cyclononatetraenyl-diphenylmethylphosphoniumiodid (43) mit Basen

Deprotonierungsversuche von 43 in THF mit Natriummethylat oder Kalium-tertiärbutylat bei -20°C gaben keinen Hinweis auf

die Bildung des Ylids 44. Mit *n*-Butyllithium in THF bei -30°C traten nach kurzer Reaktionsdauer Zersetzungserscheinungen auf.

3. ^1H -Cyclononatetraenyl-trimethylsilan (26a) mit Basen

Setzte man 26a mit einer Kaliumhydrid-Suspension in THF bei -10°C um, so erfolgte keine Deprotonierung.

Setzte man 80 mg (0.42 mmol) 26a mit 50 mg (0.45 mmol) Kalium-tertiärbutylat in 5 ml THF bei -10°C um, so zeigte das ^1H -NMR-Spektrum die nahezu quantitative Bildung des all-cis-[9]Annulenans (5) an. Das gleiche Ergebnis erhielt man bei Verwendung von Dimsyl-Natrium in DMSO als Base.

F. cis,cis,cis,trans-[9]Annulenanon mit Acylhalogeniden

1. 9-Acetyl-cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-cyclononatetraen (48a)

Eine Lösung von 10 mmol des Natrium-cis,cis,cis,trans-[9]annulenans (6b) in 25 ml THF wurde in rascher Tropfenfolge zu 0.77 ml (11 mmol) frisch destilliertem Acetylchlorid bei -30°C gegeben. Nach halbstündiger Reaktionsdauer wurde mit 50 ml einer auf 0°C gekühlten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt und das Reaktionsprodukt mit 25 ml Pentan extrahiert. Die Pentan-Phase wurde zweimal mit jeweils 50 ml Eiswasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Während dieser Operation ist darauf zu achten, daß die Temperatur 0°C nicht übersteigt. Abziehen des Pentans im Hochvakuum bei -20°C lieferte 1.42 g (8.8 mmol, 89%) eines gelben, leicht-beweglichen Öls (48a)

^1H -NMR (CDCl_3 , -10°C): δ = 5.7-6.2 (m, 7H, $\text{H}^2\text{-H}^7$, H^9), 5.45 (dd, $J_{1,2} = J_{7,8} = 12.5$ Hz, $J_{1,9} = J_{8,9} = 5.5$ Hz, 2H, H^1 , H^8), 2.18 (s, CH_3).

2. 9-Benzoyl-cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-cyclononatetraen (48b)

Darstellung und Aufarbeitung erfolgte analog zu 48a (s.F.1) aus 10 mmol des trans-Anions 6t in 25 ml THF und 1.18 ml (10.0 mmol) Benzoylchlorid. Die Reaktionsdauer betrug bei -10°C 2 bis 3 h. Es wurden 1.85 g (8.3 mmol, 84%) eines orangen Öls isoliert (48b).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -10°C): δ = 7.9-8.2 (m, 2H, Aromaten-H), 7.2-7.7 (m, 3H, Aromaten-H), 6.50 (t, J = 5.5 Hz, 1H, H^9), 5.5-6.2 (m, 8H, Vinyl-H).

3. 9-Trichloracetyl-cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-cyclononatetraen (48c)

Darstellung und Aufarbeitung erfolgte analog zu 48a (s.F.1.) aus 10 mmol des trans-Anions 6b in 25 ml THF und 1.12 ml (10 mmol) Trichloracetylchlorid. Es wurden 2.30 g (92%) der gelben Flüssigkeit 48c isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -10°C): δ = 6.55 (t, J = 5.5 Hz, 1H, H^9), 5.4-6.3 (m, 8H, Vinyl-H).

G. 1-Acylierte 8,9-cis-dihydroindene und deren Cycloaddukte

1. 1-Acetyl-8,9-cis-dihydroindene (49a)

Die thermische Valenzisomerisierung des nach F.1. erhaltenen Öls 48a durch vierstündiges Erhitzen auf 60°C lieferte quantitativ (NMR-spektroskopisch bestimmt) 49a.

IR (Film): 1725 cm^{-1} (CO)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 5.3-6.0 (m, 6H), 3.1-4.0 (m, $J_{8,9}$ = 12 Hz, H^1, H^8 , H^9), 2.16 (s, CH_3).

MS (70 eV): m/e = 160 (M^+ , 60%), 145 (40%), 117 (100%)

a) 1-Acetyl-8,8,9,9-tetracyan-tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undeca-
3,10-dien (50a)

480 mg (3.0 mmol) 49a wurden mit 512 mg (4.0 mmol) TCNE (29a) in 10 ml eines 1 : 1-Tetrahydrofuran : Diethylether Gemisches bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach sechs h wurde überschüssiges TCNE mit NaHSO₃ zerstört. Umkristallisation aus Ethanol lieferte 520 mg (60%) des Adduktes 50a, Schmp. 210-213°C.

C₁₇H₁₂N₄O (288.2) Ber. C 70.82 H 4.17 N 19.41
Gef. C 70.42 H 4.31 N 19.10

2. 1-Benzoyl-8,9-cis-dihydroinden (49b)

Die thermische Valenzisomerisierung des nach F.2. erhaltenen Öls 48b durch vierstündiges Erhitzen auf 60°C lieferte quantitativ (NMR-spektroskopisch bestimmt) 49b.

¹H-NMR (CDCl₃): δ=7.9-8.1 (m, 2H, Aromaten-H), 7.3-7.6 (m, 3H, Aromaten-H), 5.4-6.0 (m, 6H, Vinyl-H), 4.33 (mc, 1H, H¹), 3.5-3.8 (m, 2H, H⁸, H⁹).

MS (70 eV): m/e = 222 (M⁺, 8%) 117 (70%), 115 (100%).

a) 1-Benzoyl-8,8,9,9-tetracyan-tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undeca-
3,10-dien (50b)

Die Darstellung erfolgte analog zu G.1.a) aus 450 mg (2.0 mmol) 49b und 512 mg (4.0 mmol) TCNE. Nach Zerstörung von überschüssigem TCNE mit NaHSO₃ erhielt man nach Umkristallisation aus Benzol 176 mg (52%) des Adduktes 50b, Schmp. 212-215°C.

C₂₁H₁₄N₄O (338.2): Ber. C 74.54 H 4.17 N 15.58
Gef. C 74.82 H 3.99 N 15.28

3. 1-Trichloroacetyl-8,9-cis-dihydroinden (49c)

Die thermische Valenzisomerisierung der nach F.3. erhaltenen Flüssigkeit 48c durch vierstündiges Erhitzen auf 60°C lieferte quantitativ (NMR-spektroskopisch bestimmt) 49c.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 5.2-5.9 (m, 2H, Vinyl-H), 4.20 (mc, 1H, H^1), 3.70 (m, $J_{8,9} = 12.5 \text{ Hz}$, 1H, H^9), 3.30 (mc, $J_{8,9} = 12.5 \text{ Hz}$, 1H, H^8).

a) 1-Trichloroacetyl-8,8,9,9-tetracyan-tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undeca-3,10-dien (50c)

Die Darstellung erfolgte analog zu G.1.a) aus 270 mg (1.0 mmol) 49c und 300 mg (2.3 mmol) TCNE. Nach Abtrennen von überschüssigem TCNE mit NaHSO_3 erhielt man 284 mg (73%) des Adduktes 50c. Schmp. 205°C unter Zersetzung.

$\text{C}_{17}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}$ (391.1): Per. C 52.14 H 2.41 N 14.28

Gef. C 52.00 H 2.58 N 13.86

H. Haloform-Spaltung von 9-Trichloroacetyl-cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-cyclononatetraen (48c)

1. 9-Carbomethoxy-cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-cyclononatetraen (48d)

46 mg (2.0 mmol) feingehacktes Natrium wurden in 10 ml wasserfreiem Methanol gelöst. Nach vollständiger Auflösung des Metalls wurde die Lösung in einen Schlenkkolben auf -10°C gekühlt und unter kräftiger Rühren mit einer Lösung von 2.16 g (8.0 mmol) 48c in 3 ml THF versetzt. Die dunkelrote Reaktionslösung wurde nach 10 min -10°C mit 50 ml einer auf 0°C gekühlten 0.05 N H_2SO_4 -Lösung versetzt und anschließend mit

Pentan extrahiert. Die Pentan-Phase wurde dann zweimal mit Wasser ausgewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und in einen Schlenk- kolben filtriert. Die Temperatur der Lösung soll dabei 0°C nicht überschreiten. Abziehen des Pentans im Hochvakuum bei -20°C lieferte 1.12 g (84%) 48d als hellgelbe Flüssigkeit. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -10°C): δ = 5.5-6.1 (m, 8H, Vinyl-H), 5.30 (t, J = 5.5 Hz, 1H, H^9), 3.73 (s, COOCH_3).

2. 9-Carboxy-cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-cyclononatetraen (48f)

In eine Lösung aus 1 ml 2 N NaOH in 9 ml THF wurde bei -10°C 2.10 g (8.0 mmol) 48c unter starkem Rühren hinzugegotropft. Nach sechsständiger Reaktion bei dieser Temperatur wurde die dunkel- rot-braune Lösung mit 30 ml einer auf 0°C gekühlten 2 N H_2SO_4 - Lösung angesäuert und dreimal mit je 20 ml kaltem Ether extra- hiert. Die gesammelten etherischen Phasen wurden dreimal mit Eiswasser gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und filtriert. Ab- ziehen des Ethers bei -20°C lieferte 721 mg (56%) 48f als gel- bes Öl, welches unterhalb -20°C erstarrt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -10°C): δ = 8.41 (1H, COOH), 5.4-6.1 (m, 9H, Vi- nyl-H und H^9).

3. Die Valenzisomerisierungsprodukte von 48d und 48f

a) 1-Carbomethoxy-8,9-cis-dihydroindien (49d)

Erwärmen einer Lösung von 48d in Deuteriochloroform (4 h, 60°C) lieferte quantitativ (NMR-spektroskopisch bestimmt) 49d, des- sen $^1\text{H-NMR}$ -Daten sich als identisch mit Literaturdaten (Lit.²⁶) erwiesen.

IR: 1735 cm^{-1} (CO);

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 5.2-5.9 (m, 6H, Vinyl-H), 3.0-3.9 (m, $J_{8,9}$ = 13 Hz, 2H, H^8 , H^9), 3.60 (s, COOCH_3).

b) 1-Carboxy-8,9-cis-dihydroinden (49f)

Erwärmen einer Lösung von 48f in Deuteriochloroform (4 h, 60°C) lieferte quantitativ (NMR-spektroskopisch bestimmt) 49f.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.82 (breites s, 1H, COOH), 5.4-6.1 (m, 6H, Vinyl-H)

Da die in der Literatur ^{5,90} angegebenen physikalischen und spektroskopischen Daten von 49f widersprüchlich sind, wurden 320 mg (2.0 mmol) 49f mit 10 Moläquivalent einer 85% Hydrazinlösung in 10 ml Ethanol 6 h auf 70°C erhitzt, wobei 124 mg (0.71 mmol, 35%) des entsprechenden Säurehydrazids entstanden, Schmp. 116-118°C. (Lit. ⁹⁰: 124-125°C)

C₁₀H₁₂N₂O (176.1): Ber. C 68.16 H 5.86 N 15.90

Gef. C 68.08 H 7.07 N 15.65

I. 9-Cyan-cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-cyclononatetraen (68)

650 mg (10.5 mmol) Chlorcyan-Gas wurden nach Durchleiten durch ein mit Phosphorpentoxid und Calciumchlorid gefülltes Glasrohr in einen Schlenkkolben einkondensiert. Hierzu wurde eine Lösung von 5 mmol Natrium-cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-cyclononatetraen (6b) in 12 ml THF hinzugetropft. Die Temperatur soll 0°C nicht überschreiten! Nach dreistündigem Rühren bei dieser Temperatur wurde das überschüssige Chlorcyan zur Zerstörung in eine alkalische Eisen(II)sulfat-Lösung umkondensiert. Der Rückstand wurde mit Eiswasser versetzt und dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die etherischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet. Abziehen des Ethers bei -20°C lieferte 600 mg (4.2 mmol, 84%) 68 als gelbe Kristalle, die bei ca. 0°C zerflossen.

¹H-NMR (CDCl₃, -10°C): δ = 5.7-6.3 (m, 7H, H²-H⁷, H⁹), 5.35 (dd, J_{1,2} = J_{7,8} = 13 Hz, J_{1,9} = J_{8,9} = 5.5 Hz, 2H, H¹, H⁸).

1. 1-Cyan-8,9-cis-dihydroinden (69)

Thermische Valenzisomerisierung von 68 in Chloroform (vierstündiges Erhitzen auf 60°C) liefert quantitativ (¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt) 69, dessen spektrale Daten sich als identisch mit Literaturdaten (Lit. ⁶²) erwiesen.

IR (Film): 2220 cm⁻¹ (νC≡N),

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.4-6.1 (m, 6H, Vinyl-H), 3.0-4.0 (m, 3H, H⁸, H⁹, H¹)

MS (70 eV): m/e 143 (M⁺, 20%), 117 (100%), 115 (80%)

a) 8,8,9,9-Tetracyan-tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undeca-3,10-dien-5-carbonitril (70)

286 mg (2.0 mmol) 69 wurden in 8 ml THF mit 300 mg (2.2 mmol) TCNE (29a) umgesetzt. Nach vierstündiger Reaktionsdauer wurde überschüssiges TCNE mit NaHSO₃ zerstört. 440 mg (82%) des Adduktes 70 wurden nach umkristallisieren aus Ethanol isoliert, Schmp.: 210-215°C unter Zersetzung.

C₁₆H₉N₅ (271.2) Ber. C 70.90 H 3.32 N 25.83

Geft. C 70.67 H 3.46 N 25.86

J. Die Deprotonierung der Cyclononatetraene 48a-f

1. Darstellung der Nonafulvenolate 55

a) Die Reaktion von 48a mit Natriumhydrid

120 mg (5.0 mmol) Natriumhydrid wurden in einem Schlenkcolben sorgfältigst vom Trägeröl der Suspension befreit. Dies geschah durch kräftiges Durchmischen der Natriumhydrid-Suspension mit Pentan. Ließ man das Natriumhydrid absitzen, so konnte die

überstehende klare Pentan-Lösung abpipettiert werden. Diese Prozedur wurde dreimal wiederholt. Das nun reine Natriumhydrid wurde in 8 ml THF suspendiert und auf -10°C gekühlt. Zu dieser Suspension wurden 730 mg (4.55 mmol) 48a in 3 ml THF innerhalb 15 min. hinzugetropft. Um die Valenzisomerisierung des Ketons 48a zu verhindern, wurde hierzu ein kühlbarer Tropftrichter verwendet. Es entstand eine dunkelrote Lösung des Anions 55a, Na, wobei der Reaktionsablauf mit Hilfe des entstandenen Wasserstoffs verfolgt werden konnte. Es entstanden etwa 100 ml (4.4 mmol, 96%) Wasserstoff-Gas, die in einer Gasbürette aufgefangen wurden. Diese, zur Weiterverarbeitung geeignete Probe, wurde, nach einengen auf ein Gesamtvolumen von 3 ml (1.5M) zu den im Abschnitt P. beschriebenen kinetischen und thermodynamischen Untersuchungen herangezogen.

$^1\text{H-NMR}$ (THF, 25°C): δ = 6.62 (d, $J_{1,2} = J_{7,8} = 12.5\text{ Hz}$, 2H, H^1 , H^8) 6.10 (dd, $J_{3,4} = J_{5,6} = 12.5\text{ Hz}$, $J_{2,3} = J_{6,7} = 5\text{ Hz}$, 2H, H^3 , H^6) 5.83 (d, $J_{3,4} = J_{5,6} = 12.5\text{ Hz}$, 2H, H^4 , H^5), 5.45 (dd, $J_{1,2} = J_{7,8} = 12.5\text{ Hz}$, $J_{2,3} = J_{6,7} = 5\text{ Hz}$, 2H, H^2 , H^7).

Es sei darauf hingewiesen, daß unter diesen Bedingungen (THF, -10°C) das Phenylketon 48b und der Carbonester 48d mit Natriumhydrid nicht reagierten.

b) Die Reaktion von 48a mit Natrium- bzw. Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (52 bzw. 53)

Zu einer Lösung von 2.0 mmol Natrium- bzw. Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (52 bzw. 53) in 4 ml THF wurde bei -78°C durch eine Stechkappe eine Lösung von 320 mg (2.0 mmol) 48a in 1 ml THF gespritzt. Im Falle der Natriumverbindung erhielt man aus dieser Lösung von 55a, Na in THF/Hexamethyldisilazan ein mit dem in J.1.a) beschriebenen, vergleichbares $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Dasjenige von 55a, Li in THF/Hexamethyldisilazan zeigte durch Aggregation bedingte Linienverbreiterungen, die eine Analyse des NMR-Spektrums nicht erlaubten.

c) Die Reaktion von 48b mit Natrium- bzw. Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (52 bzw. 53)

Die Darstellung von 55b, Na bzw. 55b, Li erfolgte analog zu J.1.b) aus 2.0 mmol Natrium- bzw. Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (52 bzw. 53) und 444 mg (2.0 mmol) 48b in THF bei -78°C.

¹H-NMR (55b, Na, [D⁸]THF, HN(Si(CH₃)₃)₂ als interner Standard, 35°C): δ = 6.9-7.5 (m, 5H, Aromaten-H), 6.32 (d, J_{1,2} = J_{7,8} = 13 Hz, 2H, H¹, H⁸), 6.08 (dd, J_{3,4} = J_{5,6} = 13 Hz, J_{2,3} = J_{6,7} = 4.5 Hz, 2H, H³, H⁶), 5.68 (d, J_{3,4} = J_{5,6} = 13 Hz, 2H, H⁴, H⁵), 5.12 (dd, J_{1,2} = J_{7,8} = 13 Hz, J_{2,3} = J_{6,7} = 4.5 Hz, 2H, H², H⁷).

¹H-NMR (55b, Li, THF, HN(Si(CH₃)₃)₂ als interner Standard, 35°C): δ = 7.0-7.5 (m, 5H, Aromaten-H), 6.33 (d, J_{1,2} = J_{1,8} = 12.5 Hz, 2H, H¹, H⁸), 5.98 (dd, J_{3,4} = J_{5,6} = 12.5 Hz, J_{2,3} = J_{6,7} = 3.5 Hz), 5.62 (d, J_{3,4} = J_{5,6} = 12.5 Hz, 2H, H⁴, H⁵), 5.10 (dd, J_{1,2} = J_{7,8} = 12.5 Hz, J_{2,3} = J_{6,7} = 3.5 Hz, 2H, H², H⁷).

2. Darstellung der 9-substituierten [9]Annulenonanionen 54, 63, 65, 71

a) Die Reaktion von 48a und 48b mit Kaliumhydrid

Die Reinigung von 330 mg (8.1 mmol) Kaliumhydrid sowie die darauffolgende Umsetzung mit 1.28 g (8.0 mmol) 48a bzw. 1.78 g (8.0 mmol) 48b, jeweils in 5 ml THF gelöst, erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie unter J.1.a) beschrieben. Die entwickelte Menge Wasserstoff-Gas (176 ml, 7.86 mmol für 48a, 98%; 165 ml, 7.36 mmol für 48b, 92%) deutete auf nahezu quantitative Umsetzung.

¹H-NMR (54a, K, THF, 35°C): δ = 7.75 (breites d, J_{1,2} = J_{7,8} = 13 Hz, 2H, H¹, H⁸), 6.8 (mc, 6H, H²-H⁷).

¹H-NMR (54b, K, THF, 35°C): δ = 6.9-7.7 (m, 7H, Aromaten-H, H¹, H⁸), 6.8 (mc, 6H, H²-H⁷).

b) Die Reaktion von 48a und 48b mit Kalium-bis(trimethylsilyl)amid (51)

54a,K und 54b,K können ebenso durch Reaktion von 2.0 mmol Kalium-bis(trimethylsilyl)amid (51) und 320 mg (2.0 mmol) 48a bzw. 444 mg (2.0 mmol) 48b in THF unter den gleichen Bedingungen, wie unter J.1.b) beschrieben, dargestellt werden. Die ^1H -NMR-Spektren der auf diese Weise erhaltenen Lösungen von 54a,K bzw. 54b,K erwiesen sich als identisch mit denen unter J.2.a) beschriebenen.

c) Die Reaktion von 48d mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (53)

Zu einer Lösung von 5.0 mmol Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (53) in 5 ml THF wurden durch eine Stechkappe 880 mg (5.0 mmol) 48d in 2 ml THF gelöst, bei -78°C langsam hinzugespritzt. Es entstand eine dunkelrote Lösung des Anions 63,Li.

^1H -NMR (THF, $\text{HN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ als interner Standard, 35°C):

$\delta = 7.83$ (breites d, $J_{1,2} = J_{7,8} = 13 \text{ Hz}$, 2H, H^1 , H^8),
6.8 (mc, 6H, $\text{H}^2\text{-H}^7$).

d) Die Reaktion von 48e mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (53)

Zu einer Lösung von 10.0 mmol Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (53) in 10 ml THF wurden durch eine Stechkappe 815 mg (5.0 mmol) 48f in 2 ml THF gelöst, bei -78°C langsam gespritzt. Es entstand eine dunkelrote Lösung des Anions 65,Li.

^1H -NMR (THF, $\text{HN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ als interner Standard, 35°C):

$\delta = 6.8$ (mc, 8H, $\text{H}^1\text{-H}^8$).

e) Die Reaktion von 68 mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (53)

Die Darstellung von 71,Li erfolgte analog wie unter J.2.c)

für 63,Li beschrieben, aus 715 mg (5.0 mmol) 68 und 5.0 mmol Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (53).

$^1\text{H-NMR}$ (THF, $\text{HN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ als interner Standard, 35°C): $\delta = 6.9$ (mc, 8H, $\text{H}^7\text{-H}^8$)

Entsprechend wurde die Umsetzung von 68 mit Natrium- bzw. Kalium-bis(trimethylsilyl)amid (52 bzw. 51) durchgeführt.

f) Die Reaktion von 68 mit Natriumhydrid

71,Na konnte auch aus 715 mg (5.0 mmol) 68 und 126 mg (5.2 mmol) Natriumhydrid in THF bei -10°C dargestellt werden. Die Reinigung des Natriumhydrids erfolgte wie unter J.1.a) beschrieben. Die auf diese Weise hergestellte dunkelrote Lösung von 71,Na zeigte das gleiche $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wie 71,Li (s. J.2e)) IR (THF): 1590 cm^{-1} (Ring $\text{C}=\text{C}$); 2070 cm^{-1} , 2140 cm^{-1} , 2180 cm^{-1} , 2230 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$). Daß diese Signale vom Anion 71,Na herrühren und nicht von seinen Protonierungsprodukten konnte durch ausschließende Deuterierung nachgewiesen werden.

MS (70 eV): $m/e = 144$ (M^+ , 18%), 118 (100%), 117 (26%).

K. Die Reaktion der substituierten [9]Annulenanonien 54,63,65, 71 und der Nonafulvenolate 55 mit Trimethylchlorsilan

1. 10-Methyl-10'-trimethylsiloxy-nonafulven (74a)

Setzte man eine nach J.1. hergestellte THF-Lösung von ca. 5 mmol eines Natrium- bzw. Lithium-10-methyl-nonafulvenolats (55a,Na bzw. 55a,Li) oder eine nach J.2. entsprechend hergestellte THF-Lösung von 5 mmol des Kalium-9-acetyl-[9]annulen-anions (54a,K) mit 0.78 ml (6.0 mmol) frisch destilliertem Trimethylchlorsilan bei -78°C um, so beobachtete man einen raschen Farbumschlag von dunkelrot nach orange-gelb. Nach zweistündigem Rühren bei dieser Temperatur wurde auf -10°C er-

wärmt. überschüssiges Trimethylchlorsilan und THF wurde am Hochvakuum weitgehend abgezogen. Der zähe Rückstand wurde in 25 ml, auf -10°C vorgekühltes Pentan aufgenommen. Die Abtrennung des in Pentan unlöslichen Lithiumchlorids erfolgte mittels einer mit einem Kühlmantel umgebenen Fritte, die auf -10°C thermostatisiert war. Das Filtrat wurde am Hochvakuum bei -20°C eingeeengt. Der Rückstand wurde in ein 4 : 1 -Pentan : Ether-Gemisch aufgenommen und durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie bei -10° bis 0°C an Florisil gereinigt. Man erhielt nach Abziehen des Lösungsmittels bei -20°C 730 mg (63%) 74a als orange-gelbe Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -25°C): $\delta = 5.4\text{--}6.3$ (m, 8H, $\text{H}^1\text{--H}^8$), 1.95 (c, CH_3), 0.23 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Die weitere Charakterisierung von 74a sowie die Ausbeutebestimmung erfolgten anhand des Valenzisomerisierungsproduktes 76a (s.Abschnitt L.).

2. 10-Phenyl-10'-trimethylsiloxy-nonafulven (74b)

Darstellung und Aufarbeitung erfolgten analog zu 74a (s.K.1.) aus einer nach J.1. hergestellten THF-Lösung von 5 mmol Natrium- bzw. Lithium-10-Phenyl-nonafulvenolat (55b, Na bzw. 55b, Li) oder einer nach J.2. entsprechend hergestellten THF-Lösung von 5 mmol Kalium-9-benzoyl[9]annulenanon (54b, K) und 0.78 ml (6.0 mmol) Trimethylchlorsilan bei -78°C . Nach Tieftemperatur-Säulenchromatographie wurden 632 mg (43%) 74b als orange Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ -(CDCl_3 , -25°C): $\delta = 7.2\text{--}7.8$ (m, 5H, Aromaten-H), 6.47 (d, $J_{7,8} = 13$ Hz, 1H, H^8), 5.6-6.2 (m, 6H, Vinyl-H), 5.47 (dd, $J_{1,2} = J_{7,8} = 13$ Hz, $J_{2,3} = J_{6,7} = 3.5$ Hz, 1H, H^2 oder H^7).

Die weitere Charakterisierung von 74b erfolgte anhand seines Valenzisomerisierungsproduktes 76b (s.Abschnitt L.)

3. 10-Methoxy-10'-trimethylsiloxy-nonafulven (74c)

Eine nach J.2.c) hergestellte Lösung von 5 mmol 63,Li in 7 ml THF wurde mit 6.78 ml (6.0 mmol) Trimethylchlorsilan bei -78°C umgesetzt. Nach zweistündigem Rühren bei dieser Temperatur erfolgte die Aufarbeitung analog zu 74a (s.K.1.). Das im Gemisch mit etwa einem Moläquivalent Hexamethyldisilazan gebildete 74c spaltet unter den Bedingungen der Tieftemperaturchromatographie nahezu quantitativ in den Carbonester 48d. Aus diesem Grunde konnte nur von dem Rohprodukt 74c ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum angefertigt werden.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{HN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ als interner Standard, -20°C):
 δ = 5.7-6.3 (m, 8H, Vinyl-H), 3.63 (s, OCH_3), 0.30 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Die weitere Charakterisierung von 74c erfolgte anhand seines Valenzisomerisierungsproduktes 76c (s.Abschnitt L.).

4. 10,10'-Bistrimethylsiloxy-nonafulven (74d)

Eine nach J.2.d) hergestellte Lösung von 5 mmol 65,Li in 12 ml THF wurde bei -78°C mit 1.43 ml (11.0 mmol) Trimethylchlorsilan versetzt. Die Aufarbeitung nach einer Reaktionsdauer von 1 h bei dieser Temperatur erfolgte analog zu 74a (s.K.1.). 74d spaltet unter den Bedingungen der Tieftemperaturchromatographie an Florisil in die Carbonsäure 48f. Aus diesem Grunde konnte nur ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Gemisch mit Hexamethyldisilazan angefertigt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $\text{HN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ als interner Standard, -25°C):
 δ = 6.12 (d, $J_{1,2} = J_{7,8} = 12.5$ Hz), 5.6-6.1 (m, 4H, $\text{H}^3\text{-H}^6$), 5.47 (dd, $J_{1,2} = J_{7,8} = 12.5$ Hz, $J_{2,3} = J_{6,7} = 3.5$ Hz, 2H, H^2 , H^7), 0.32 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Die weitere Charakterisierung, sowie Ausbeutebestimmung von 74d erfolgte anhand seines Valenzisomerisierungsproduktes 76d (s.Abschnitt L.).

L. Die Valenzisomerisierungsprodukte der Nonafulvene 74

1. 10-Methyl-10'-trimethylsiloxy-methylen-8,9-cis-dihydroinden (76a)

Destillative Aufarbeitung des nach K.1. erhaltenen Nonafulvens 74a (Sdp. $87-91^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr) lieferte 421 mg (57%) 76a. Hierbei handelt es sich um eine Gemisch zweier Stereoisomere bezüglich der exocyclischen Doppelbindung.

IR (Film): 1670 (Enol C=C)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=6.2-6.5$ (m, 1H, H^2), 5.4-5.9 (m, 5H), 3.4-3.9 (m, $J_{8,9} = 12.5$ Hz, 2H, H^8 , H^9), 1.95 (s, CH_3), 0.20, 0.23 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

MS (70 eV): $m/e = 232$ (M^+ , 100%)

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{OSi}$ (232.3) Ber. C 72.36 H 8.66

Gef. C 71.86 H 8.58

a) Unabhängige Darstellung von 76a aus 49a

320 mg (2 mmol) des Ketons 49a wurden in 5 ml THF gelöst und langsam bei -20°C in eine Lösung von 2.0 mmol Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (53) in 3 ml THF hinzugegetropft. Nach beendeter Zugabe wurden 0.3 ml (2.2 mmol) Trimethylchlorsilan hinzugespritzt. Man ließ auf Raumtemperatur kommen und versetzte mit 50 ml einer wässrigen NaHCO_3 -Lösung. Dreimaliges Ausschütteln mit je 30 ml Pentan, Trocknen mit MgSO_4 und abziehen des Pentans im Vakuum ergaben nach Destillation ($85-89^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr) 366 mg (79%) 76a, welches durch Vergleich spektroskopischer Daten mit der nach L.1. erhaltenen Probe identifiziert wurde.

76a ließ sich ebenfalls unabhängig darstellen durch thermische Valenzisomerisierung (6 h, $+60^{\circ}\text{C}$, THF) des Nonafulvenolats 55a,Li (s.J.1.b)) in das Enolat-Anion 56a,Li, welches durch anschließende Trimethylsilylierung mit 0.3 ml (2.2

mmol) Trimethylchlorsilan 312 mg (67%) 76a lieferte.

Eine dritte Möglichkeit zur Erzeugung von 76a stellt die Spaltung des Enolacetats 84a mit n-Butyllithium zu 56a und anschließender Silylierung zu 76a dar (s. Abschnitt M.5.)

2. 10-Phenyl-10'-trimethylsiloxy-methylen-8,9-cis-dihydroinden (76b)

Die Darstellung von 76b erfolgte analog zu 76a (s.K.1.) durch thermische Valenzisomerisierung des Nonafulvens 74b. Eine destillative Aufarbeitung war jedoch auch unter Hochvakuum nicht möglich. Es wurden, nach einer zu 76a analogen wässrigen Aufarbeitung, 582 mg (92%) 76b als Stereoisomerengemisch bezüglich der exocyclischen Doppelbindung (76a, 76a') isoliert.

IR (Film): 1600 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} ;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.1\text{--}7.6$ (m, 5H, Aromaten-H), $6.1\text{--}6.6$ (m, 1H, H^2), $5.5\text{--}6.2$ (m, 5H), 4.0 (d, $J_{8,9} = 12.5\text{ Hz}$, 1H, H^8), 3.66 (d, $J_{3,9} = 11.5\text{ Hz}$, 1H, H^9), 0.05 (c, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$);

MS (70 eV): $m/e = 294$ (M^+ , 100%), 73 (80%).

a) Unabhängige Darstellung von 76b aus 56b

Durch thermische Valenzisomerisierung (6 h, 60°C , THF) des Nonafulvenolats 55b, Li (s.J.1.c)) in das Enolat-Anion 56b/56b' und anschließende Silylierung mit 0.3 ml (2.2 mmol) Trimethylchlorsilan wurden nach Aufarbeitung mit NaHCO_3 -Lösung und Extraktion mit Pentan 320 mg (4%) 76b isoliert, welches durch Vergleich spektroskopischer Daten mit einer nach L.2. hergestellten Probe neben Zersetzungsprodukten identifiziert wurde.

3. 10-Methoxy-10'-trimethylsiloxy-methylen-8,9-cis-dihydro-
inden (76c)

Destillative Aufarbeitung des nach K.3. erhaltenen Nonafulvens 74c (Sdp. $92-95^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr) lieferte 825 mg (67%) 76c als Stereoisomerengemisch bezüglich der exocyclischen Doppelbindung (76c/76c').

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.0-6.2$ (m, 1H, H^2), 5.3-5.9 (m, 5H), 3.4-3.9 (m, 2H, H^8 , H^9), 3.56 und 3.63 (s, OCH_3), 0.25 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

MS (70 eV): $m/e = 248$ (M^+ , 90%), 218 (100%), 143 (90%), 116 (75%), 73 (90%).

a) Chromatographische Spaltung von 76c

250 mg (1.0 mmol) 76c wurden beim chromatographischen Reinigungsversuch an Florisil mit Pentan : Ether, 2 : 1 als Laufmittel in den Carbonester 49d gespalten, welcher durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit einer authentischen, nach H.3. a) hergestellten Probe identifiziert wurde. Ausbeute 152 mg (86%) 49d.

4. 10,10'-Bistrimethylsiloxy-methylen-8,9-cis-dihydroinden
(76d)

Destillative Aufarbeitung des nach K.4. erhaltenen Nonafulvens 74d (Sdp. $95-100^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr), lieferte 382 mg (24.8%) 76d.

IR (Film): 1680 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} ;

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 5.2-6.1$ (m, 6H), 3.3-3.7 (m, $\text{J}_{8,9} = 12\text{ Hz}$, 2H, H^8 , H^9), 0.22 und 0.23 (s, 9H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$)

MS (70 eV): $m/e = 306$ (M^+ , 10%), 234 (40%), 147 (30%), 116 (100%).

a) Chromatographische Spaltung von $\underline{76d}$

Beim chromatographischen Reinigungsversuch an Florisil mit Pentan : Ether, 2 : 1 als Laufmittel, wurden aus 305 mg (1.0 mmol) $\underline{76d}$ 86 mg (53%) der Carbonsäure $\underline{49f}$ erhalten, die durch Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit dem einer authentischen, nach H.3.b) hergestellten Probe, identifiziert wurde.

M. Die Reaktion acylierter [9]Annulenanonien $\underline{54}$ und Nonafulvenolate $\underline{55}$ mit Acylierungsmitteln.

1. $\underline{55a}, \text{Li}$ bzw. $\underline{54a}, \text{K}$ mit Acetylchlorid

Ließ man eine nach J.1.b) hergestellte THF-Lösung von 2 mmol des Lithium-nonafulvenolats $\underline{55a}, \text{Li}$ oder eine nach J.2.b) hergestellte THF-Lösung von 2 mmol des Kalium-9-acetyl-[9]annulenonions $\underline{54a}, \text{K}$ bei -20°C in eine Lösung von 7 ml frisch destilliertem Acetylchlorid in 10 ml THF langsam eintropfen, so beobachtete man sofortige Entfärbung der dunkelroten Anion-Lösungen. Nach beendeter Zugabe ließ man auf Raumtemperatur kommen und versetzte mit 50 ml einer NaHCO_3 -Lösung. Nach beendeter Gasentwicklung wurde dreimal mit je 20 ml Pentan ausgeschüttelt. Die gesammelten Pentan-Phasen wurden mit MgSO_4 getrocknet und filtriert. Nach Abziehen des Pentans erhielt man 360 mg (38 %, aus $\underline{55a}, \text{Li}$) bzw. 384 mg (94 %, aus $\underline{54a}, \text{K}$) eines Gemisches verschiedener Acylierungsprodukte. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Gemische ist in beiden Fällen gleich: D.h. es entsteht das gleiche Produktgemisch unabhängig davon ob $\underline{55a}, \text{Li}$ oder $\underline{54a}, \text{K}$ eingesetzt worden ist. Weiterhin läßt sich aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die bevorzugte Bildung der Enolacetate $\underline{84a}$ und $\underline{84a'}$ entnehmen: Die Signalintegration der $\delta = 2.08$ und 2.03 Signale (CH_3COO) gegenüber der der $\delta = 2.15, 2.16, 2.22$ und 2.25 Signale (CH_3CO) liefert ein O/C-Acylierungsverhältnis, welches zwischen 90 : 10 und 80 : 20 schwankt.

2. Chromatographische Abtrennung des Enolacetats 84a

200 mg (2.0 mmol) des Gemisches der Acylierungsprodukte wurden auf eine mit Kieselgel beschichtete Dickschichtchromatographie-Platte aufgetragen. Mit einem Lösungsmittelgemisch Pentan : Ether, 5 : 1 als Laufmittel gelang es 75 mg (37.1%) eines schneller wandernden Isomeren abzutrennen, welches als das Enol-acetat 84a identifiziert werden konnte.

IR (Film): 1680 cm^{-1} (Enol C=C), 1775 cm^{-1} (CH_3COO);

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.23 (d, $J_{2,3}$ = 7 Hz, 1H, H^2), 5.4-5.9 (m, 5H), 3.7 (m, $J_{8,9}$ = 12 Hz, 2 H, H^8 , H^9), 2.03 (s, CH_3COO), 1.96 (s, CH_3)

MS (70 eV): m/e = 202 (M^+)

Eine zweite, langsamer wandernde Fraktion stellte ein Gemisch des isomeren Enolacetats (84a') und der C-Acylierungsprodukte dar.

3. Unabhängige Synthesen der Enolacetate (84a/84a')

a) Aus dem Silylenolether 76a

300 mg (1.30 mmol) des Silylenolethers 76a wurden in 4 ml THF gelöst und bei 0°C mit 0.84 ml (1.35 mmol) einer 1.53 M n-Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt. Nach fünf Minuten wurden 0.21 ml (3.0 mmol) Acetylchlorid hinzugespritzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu M.1.. Es wurden 180 mg (68%) des Enolacetatgemisches 84a/84a' isoliert. Innerhalb der NMR-Meßgenauigkeit entstanden 84a/84a' nahezu frei von C-Acylierungsprodukten (<5%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.23 (d, $J_{2,3}$ = 7 Hz, 1H, H^2), 5.4-5.9 (m, 5H), 3.7 (m, 2H, H^8 , H^9), 2.07 und 2.03 (s, CH_3COO), 1.96 (s, CH_3).

b) Aus dem Keton $\underline{\underline{49a}}$

Setzte man eine Lösung von 320 mg (2.0 mmol) $\underline{\underline{49a}}$ in 4 ml THF gelöst mit einer Suspension von 82 mg (2.0 mmol) Kaliumhydrid in 5 ml THF bei Raumtemperatur um, so erhielt man eine dunkelgrüne Lösung der Enolat-Anionen $\underline{\underline{56a}}/\underline{\underline{56a'}}$ welche durch Abfangen mit 0.21 ml (3.0 mmol) Acetylchlorid in die Enolacetate $\underline{\underline{84a}}/\underline{\underline{84a'}}$ überführt wurden. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu M.1.. Es wurden 208 mg (51.4%) $\underline{\underline{84a}}/\underline{\underline{84a'}}$ isoliert, auch in diesem Fall frei von C-Acylierungsprodukten, wie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lehrte (s.M.3.a)).

4. $\underline{\underline{55b}}$,Li bzw. $\underline{\underline{54b}}$,K mit Acetylchlorid

Auch nach Reaktion des Lithium-10-phenyl-nonafulvenolats $\underline{\underline{55b}}$,Li oder des Kalium-9-benzoyl-[9]annulenansions $\underline{\underline{54b}}$,K mit Acetylchlorid unter gleichen Bedingungen, wie unter M.1. beschrieben, wurden identische Produktgemische erhalten. Wie die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weiterhin lehrten, war auch in diesen Fällen die Enolacetat-Bildung bevorzugt (Intensitätsverhältnis $\text{CH}_3\text{COO-Signal} \gg \text{CH}_3\text{CO-Signal}$). Eine Trennung des Gemisches blieb jedoch erfolglos, da unter verschiedensten Bedingungen der Chromatographie Zersetzungserscheinungen auftraten.

5. Die Spaltung der Enolacetate $\underline{\underline{84a}}/\underline{\underline{84a'}}$ mit n-Butyllithium

202 mg (2.0 mmol) des Enolacetat-Gemisches $\underline{\underline{84a}}/\underline{\underline{84a'}}$ wurden in 4 ml THF gelöst und bei 0°C mit 1.3 ml (2.0 mmol) einer 1.53 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan versetzt. Es wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit 0.52 ml (4.0 mmol) Trimethylchlorsilan versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter L.1.a) beschrieben. Es wurden nach Chromatographie an Kieselgel mit Pentan : Ether, 5 : 1 als

Eluierungsmittel 235 mg (50%) des Silylenolethers 76a erhalten, der durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Daten mit den unter L.1. beschriebenen identifiziert wurde.

N. Die Reaktion von 54 und 55 mit Alkylierungsmitteln

Ließ man eine nach J.1.b) hergestellte Lösung von 2 mmol 55a, Li in 5 ml THF oder eine nach J.2.b) hergestellte Lösung von 2 mmol 54a, K in 5 ml THF bei 0°C in eine Lösung von 2 ml Methyljodid in 2 ml THF langsam eintropfen, so stellte man sofortige Entfärbung der Anion-Lösungen fest. Nach 2 h wurde mit NaHCO_3 -Lösung versetzt, dreimal mit Pentan extrahiert, mit MgSO_4 getrocknet und filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man aus 55a, Li 248 mg (71%), aus 54a, K 290 mg (83%) eines komplexen Gemisches verschiedener C-Alkylierungsprodukte 85 (MS (70 eV): m/e = 174 (M^+ , 10%), 131 ($\text{C}_9\text{H}_9\text{CH}_3$, 100%)). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Gemische zeigte deutlich, daß keine O-Alkylierungsprodukte 86 entstanden waren: der Spektralbereich, in dem üblicherweise OCH_3 -Gruppen erscheinen, zeigte die Abwesenheit eines solchen Strukturelements.

Wurde als Alkylierungsmittel 0.22 ml (2.4 mmol) Dimethylsulfat in 5 ml eines THF : HMPT, 1 : 1 Gemisches mit 2.0 mmol 54a, K in THF umgesetzt, so entstanden auch hier nur C-Alkylierungsprodukte.

O. Die Reaktion mit Protonsäuren

1. 9H-2-Acetyl-cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-cyclononatetraen (87)

Versetzte man eine Lösung von 2.0 mmol 55a, Li in THF (s. J.1. b)) bei 0°C mit 3 ml einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung, rührte noch 5 min. und extrahierte 3 mal mit insgesamt 30 ml auf 0°C gekühltem Pentan, so erhielt man nach Trocknung mit MgSO_4

und Abziehen des Lösungsmittels 302 mg (94%) 87 als hellgelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -10°C): δ = 7.13 (t, $J_{1,9}$ = 7.5 Hz, 1H, H^1), 5.5-6.4 (m, 5H, $\text{H}^3\text{-H}^8$), 3.25 (dd, $J_{1,9}$ = 7.5 Hz, $J_{8,9}$ = 5 Hz, 2H, H^9 und $\text{H}^{9'}$), 2.35 (s, COCH_3).

a) 1H-3-Acetyl-8,9-cis-dihydroinden (88)

Thermische Valenzisomerisierung (4 h, 60°C) von 87 lieferte quantitativ (NMR -spektroskopisch bestimmt) 88.

IR: 1695 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.90 (m, 1H, H^2), 5.5-6.1 (m, 5H, Vinyl-H), 3.0-4.0 (m, 2H, H^8 und H^9), 2.8 (m, 1H, H^1), 2.32 (s, CH_3)

Das $\text{H}^{1'}$ -Signal wird durch letzteres verdeckt.

88 konnte unabhängig hergestellt werden durch Erhitzen von 320 mg (2.0 mmol) des 49a mit einer Spatelspitze Natriummethylat in 10 ml eines Methanol : DMSO, 3 : 1 Gemisches während 24 h bei 65°C . Es wurden 300 mg (93%) eines Öls isoliert, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte, daß es sich um ein 80 : 20 Gemisch der Ketone 88 und 49a handelte.

2. 9H-2-Carbomethoxy-cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-cyclononatetraen (89)

Die Protonierung von 63,Li erfolgte analog 0.1. durch versetzen einer THF-Lösung von 2.0 mmol 63,Li mit NaHCO_3 -Lösung bei 0°C . Es wurden 280 mg (79%) 89 als gelbes, thermolabiles Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -10°C): δ = 7.24 (t, $J_{1,9}$ = 7.5 Hz, 1H, H^1), 5.3-6.4 (m, 5H, $\text{H}^3\text{-H}^8$), 3.87 (s, COOCH_3), 3.27 (dd, $J_{1,9}$ = 7.5 Hz, $J_{8,9}$ = 5 Hz, 2H, H^9 und $\text{H}^{9'}$).

a) 1H-3-Carbomethoxy-8,9-cis-dihydroinden (90)

Thermische Valenzisomerisierung (4 h, 60°C) von 89 lieferte quantitativ (NMR-spektroskopisch bestimmt) 90.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.78 (dd, J_{1,2} = 5 Hz, J_{1',2} = 1.5 Hz, 1H, H²), 5.5-6.1 (m, 5H, Vinyl-H), 3.70 (s, COOCH₃), 3.5-3.9 (m, 1H, H⁸), 3.26 (dd, J_{8,9} = 12 Hz, J_{1,9} = 8 Hz, 1H, H⁹), 2.80 (mc, 1H, H¹), 2.0-2.5 (m, 1H, H¹)

90 konnte unabhängig hergestellt werden durch 2-stündige Reaktion von 176 mg (1.0 mmol) des Carbonesters 49d mit einer Spatelspitze Natriummethylat in wasserfreiem Methanol bei Raumtemperatur. Es wurden 158 mg (87%) des konjugierten Carbonesters 90 isoliert.

3. 9H-3-Cyan-cis,cis,cis,cis-cyclononatetraen (91)

Die Protonierung von 71,Na erfolgte analog 0.1. durch versetzen einer THF-Lösung von 5 mmol 71,Na (s.J.1.f)) mit NaHCO₃-Lösung bei 0°C. Es wurden 520 mg (73%) 91 erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, -10°C): δ = 6.80 (t, J_{1,9} = 7.5 Hz, 1H, H¹), 5.4-6.2 (m, 5H, H³-H⁸), 3.24 (dd, J_{1,9} = 7.5 Hz, J_{8,9} = 5 Hz, 2H, H⁹ und H^{9'}).

a) 1H-3-Cyan-8,9-cis-dihydroinden (92)

Thermische Valenzisomerisierung (4 h, 60°C) von 91 lieferte quantitativ (NMR-spektroskopisch bestimmt) 92

IR (Film): 2210 cm⁻¹ (C≡N),

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.72 (td, J_{1,2} = 5 Hz, J_{1',2} = 1.5 Hz, 1H, H²), 5.6-6.1 (m, 5H, Vinyl-H), 3.2-3.9 (m, H⁸, H⁹ und H¹ oder H^{1'}), 2.0-2.5 (m, 1H, H¹ oder H^{1'}).

3-tägiges Erhitzen von 286 mg (1.0 mmol) des nicht konjugierten

ten Nitrils 69 mit einer Spatelspitze Natriummethylat in einem Methanol-DMSO, 3 : 1 Gemisch auf 60°C, lieferte 220 mg (77%) eines Gemisches der Nitrile 92 und 69 im Verhältnis 3:2. Einer Vervollständigung der Isomerisierung steht die Bildung von Zersetzungsprodukten im Wege.

4. Die Reaktion der Anionen 55a,Li, 63,Li und 71,Li mit Schwefelsäure

Wurden THF-Lösungen der Anionen 55a,Li, 63,Li und 71,Li mit 0.05 N H₂SO₄ bei 0°C protoniert, so entstanden in allen Fällen die nicht konjugierten Protonierungsprodukte 48a (s.F.1.), 48d (s.H.1.) und 68 (s.I.).

P. Reaktionskinetische und thermodynamische Untersuchungen

1. Die Isomerisierung 26c → 28c in Chloroform

Bei der Isomerisierung 26c → 28c, ließen sich im NMR-Spektrum die Sn(CH₃)₃-Protonen von 26c und exo-28c bzw. endo-28c getrennt beobachten und somit gut zur kinetischen Verfolgung verwenden.

Für die nach 1.Ordnung ablaufende Isomerisierung 26c → 28c lautet die integrierte Form des Zeitgesetzes:

$$k \cdot t = 2.303 \cdot \log \frac{[\text{26c} + \text{28c}]}{[\text{26c}]}$$

Die nach C.3. hergestellte Probe von 26c wurde über 3 Halbwertszeiten hinweg im NMR-Gerät gelassen und pro Halbwertszeit mindestens 5 mal vermessen. Als Beispiel seien die Meß-

werte und die zur Auswertung nötigen Umrechnungen der Kinetik bei + 45°C in Tab. 8 wiedergegeben.

t (min)	$\frac{26c}{26c + 28c}$	$\frac{28c}{26c + 28c}$	$\frac{26c}{26c + 28c} + \frac{28c}{26c + 28c}$	$\log \frac{26c}{26c + 28c}$
2	11.9	10.9	1.09	0.038
4	11.9	9.5	1.25	0.098
7	15.7	11.3	1.47	0.170
9	17.5	10.8	1.62	0.209
11	17.7	10.0	1.77	0.248
14	17.3	8.6	1.97	0.304
16	17.9	8.1	2.20	0.344
18	18.9	8.5	2.52	0.382
20	18.2	8.8	2.95	0.470
22	18.5	8.2	3.32	0.549
25	18.0	7.9	3.63	0.579
28	18.0	7.4	4.37	0.601
29	18.8	7.2	4.81	0.690
31	18.5	7.1	5.70	0.699
34	18.6	6.7	6.24	0.794
36	18.9	6.6	6.81	0.833
38	18.9	6.5	7.81	0.892
40	18.1	6.2	8.37	0.966

Tab. 8: Meßwerte (Flächenintegral) der Kinetik der Umlagerung $\frac{26c}{26c + 28c} \rightarrow \frac{28c}{26c + 28c}$ in CDCl_3 bei 45°C.

Die Auftragung des logarithmischen Verhältnisses $\log \left[\frac{26c + 28c}{26c} \right]$ gegen t führt zu einer Geraden, s. Abb. 14, deren Steigung m, multipliziert mit dem Faktor 2.303/60, die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante ergab.

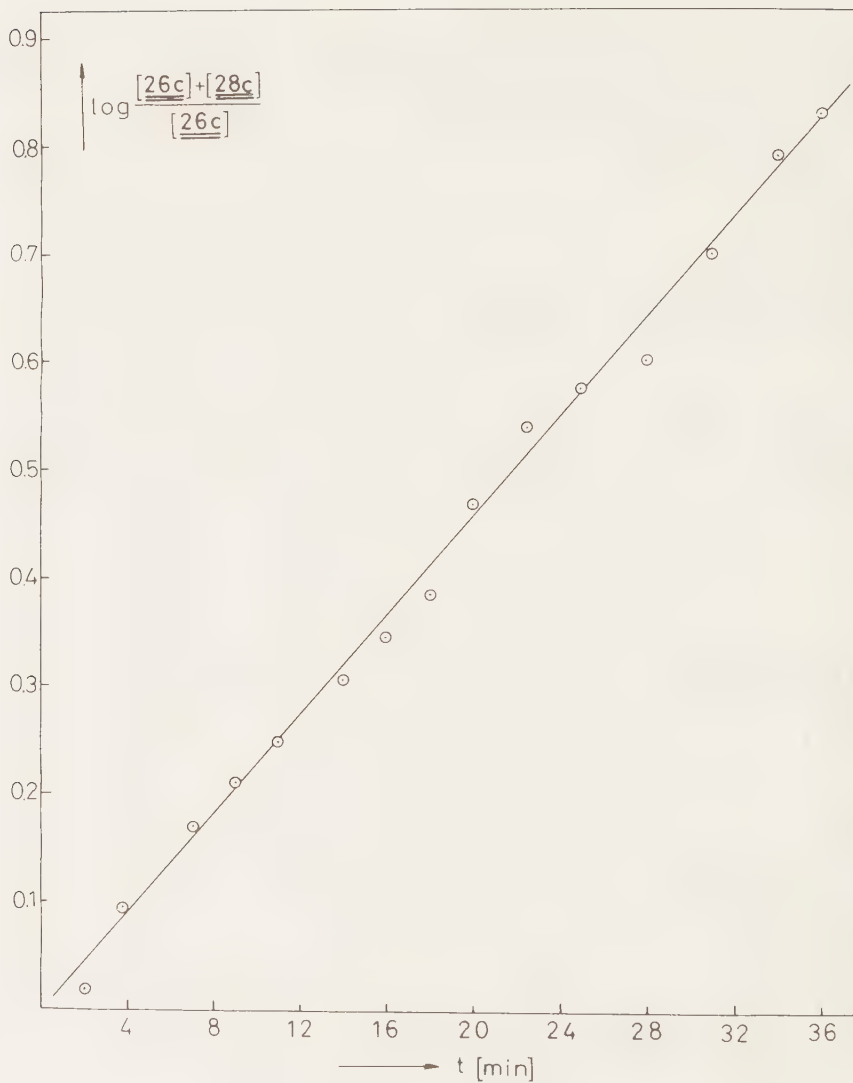


Abb. 14: Kinetik der Isomerisierung $\underline{26c} \rightarrow \underline{28c}$ in CDCl_3 bei 45°C .

$$k_{(+45^{\circ}\text{C})} = \frac{0.47 \cdot 2.303}{20 \cdot 60} = 9.025 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Daraus errechnet sich eine Halbwertszeit

$$t_{1/2} (+45^{\circ}\text{C}) = \frac{\ln 2}{k} = 768 \text{ sec} \approx 12 \text{ min } 48 \text{ s}$$

Dieses Ergebnis entspricht nach der Eyring Gleichung einer freien Aktivierungsenthalpie:

$$\Delta G^{\ddagger} (45^{\circ}\text{C}) = -RT \cdot 2.303 \log \frac{k \cdot h}{K_B \cdot T} = 4.576 \cdot 318 \cdot \log \frac{9.02 \cdot 6.62 \cdot 10^{-15}}{1.38 \cdot 318}$$

$$\Delta G^{\ddagger} (45^{\circ}\text{C}) = 21.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(K_B = Boltzmann-Konstante, h = Plancksches Wirkungsquantum)

Entsprechend wurde ein zweiter k -Wert bei 35°C gemessen:

$$k = 3.66 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}, t_{1/2} = 31 \text{ min}, \Delta G^{\ddagger} (35^{\circ}\text{C}) = 21.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. Die Isomerisierung $\underline{\underline{55b}}$,Li $\rightarrow$ $\underline{\underline{56b}}$,Li und $\underline{\underline{55b}}$,Na $\rightarrow$ $\underline{\underline{56b}}$,Na

Im Falle der Nonafulvenolate $\underline{\underline{55b}}$,Li und $\underline{\underline{55b}}$,Na boten die ^1H -NMR-Spektren keine geeigneten Signale an denen die Isomerisierung in die Enolat-Anionen $\underline{\underline{56b}}$,Li und $\underline{\underline{56b}}$,Na in zuverlässiger Weise hätte bestimmt werden können. Ein Versuch, dessen Ergebnis jedoch nur als grober Richtwert angesehen werden sollte, wurde durch Bestimmung der Flächenintegrale des $\text{H}^{1,8}$ -Signals bei $\delta=6.32$ in $\underline{\underline{55b}}$ (2H) und des Multipletts der Brückenkopfprotonen H^8 und H^9 bei $\delta=4.8$ in $\underline{\underline{56b}}$ (2H) unternommen. Hierzu wurden $\underline{\underline{55b}}$,Li und $\underline{\underline{55b}}$,Na nach J.1.c) in $\text{D}^8\text{-THF}$ erzeugt.

Die integrierte Form des Zeitgesetzes für diese Umwandlung lautet:

$$k \cdot t = 2.303 \cdot \log \frac{[\underline{55b} + \underline{56b}]}{[\underline{55b}]} \quad (1)$$

Im Falle der Lithium-Verbindung ($\underline{55b}, \text{Li} \rightarrow \underline{56b}, \text{Li}$) wurden für $T = 50^\circ\text{C}$ insgesamt sieben Werte für den Ausdruck $[\underline{55b} + \underline{56b}] : [\underline{55b}]$ ermittelt, deren logarithmische Auftragung gegen die Zeit t eine Ausgleichsgerade mit Steigung m ergab. Analog zum vorausstehenden Abschnitt ermittelt man daraus die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante:

$$k (50^\circ\text{C}) = 8.54 \pm 0.6 \cdot 10^{-4} \cdot \text{s}$$

und damit die Halbwertszeit

$$t_{1/2} (50^\circ\text{C}) = 13.5 \pm 1.1 \text{ min}$$

Im Falle der Natrium-Verbindung ($\underline{55b}, \text{Na} \rightarrow \underline{56b}, \text{Na}$) konnten ebenso acht Werte für den logarithmischen Ausdruck in Gleichung (1) ermittelt werden. Wie oben wurde über die Steigung der Ausgleichsgeraden eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 50°C bestimmt.

$$k (50^\circ\text{C}) = 4.69 \pm 1.1 \cdot 10^{-4} \cdot \text{s}$$

und damit die Halbwertszeit

$$t_{1/2} (50^\circ\text{C}) = 24.3 \pm 6 \text{ min.}$$

a) Fehlerbetrachtung

Die angegebenen Fehler wurden durch Veränderung der Steigung in der ermittelten Geraden bestimmt, so daß Maximal- bzw. Minimalwerte von m erhalten wurden, die visuell als falsch zu erkennen waren. Dabei befanden sich sämtliche ermittelten

Punkte in der durch Maximal- und Minimal-Geraden eingeschlossene Fläche.

Die mangelnde Temperaturkonstanz im Gerät während der Messung stellt die Hauptfehlerquelle dar. Schwankungen von $\pm 2^{\circ}\text{C}$ wurden des öfteren festgestellt. Die Temperatur wurde am Anfang und am Ende jeder Kinetik gemessen, wobei der für die Auftragung benutzte Wert ein Mittelwert dieser Messungen darstellt.

3. Das Gleichgewicht $\underline{\underline{55a,Na}} \rightleftharpoons \underline{\underline{54a,Na}}$ in THF

Die Gleichgewichtskonstante K_D bei verschiedenen Temperaturen wurde nach folgendem Ausdruck berechnet:

$$K_D = (\delta_s - \delta_o) / (\delta_o - \delta_c) = \frac{[\underline{\underline{54a,Na}}]}{[\underline{\underline{55a,Na}}]} \quad (2)$$

Dabei bedeuten δ_s die Lage der $\text{H}^{1,8}$ -Absorption der Solvens-getrennten Spezies $\underline{\underline{54a,Na}}$ ($\delta_s = 7.95$) und δ_c die Lage der gleichen Absorption im Kontaktionenpaar $\underline{\underline{55a,Na}}$ ($\delta_c = 6.71$). δ_o stellt die chemische Verschiebung des Mittelwertsignals von $\text{H}^{1,8}$ bei der betrachteten Temperatur dar.

Es wurde angenommen, daß die Werte für δ_s und δ_c temperaturunabhängig seien. Die sich beim Auftragen von $\ln K_D$ gegen $1/T$ ergebende lineare Beziehung ließ diese Annahme als gerechtfertigt erscheinen. Weiterhin wurde beachtet, daß der Wert für δ_c Konzentrationsabhängig ist (s.S.48). Die hier ermittelten Werte für K_D beziehen sich auf eine 0.4 M Lösung von $\underline{\underline{55a,Na}}$ in THF.

δ_o	K_D	$\log K_D$	T	$1/T \cdot 10^3$
7.92	41.59	1.619	203.5	4.91
7.88	16.71	1.223	210.0	4.76
7.78	6.29	0.799	223.1	4.48
7.70	3.96	0.598	233.1	4.29
7.53	1.95	0.290	243.1	4.11
7.32	0.97	-0.013	254.6	3.92
7.14	0.53	-0.274	267.1	3.74
7.05	0.38	-0.422	272.1	3.67
6.99	0.29	-0.535	275.1	3.63
6.92	0.20	-0.690	278.1	3.59
6.80	0.08	-1.106	288.1	3.47

Tab.9: Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung von δ_o und Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K_D nach dem Ausdruck (2)

Nach van't Hoff gilt für den Enthalpieunterschied in einem Gleichgewicht

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (3)$$

Bei der Auftragung von $\ln K$ gegen $1/T$ wurde eine Gerade erhalten, deren Steigung $m = -\frac{\Delta H}{R} = 1.5$ ist (s.Abb.15) Daraus folgt

$$\Delta H = -1.5 \cdot 4.576 \cdot 10^3 = -6.800 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Für die Entropiedifferenz ΔS ergibt sich aus dem Ausdruck

$$-\frac{\Delta H}{T} + \Delta S = R \ln K \quad (4)$$

und dem Wertepaar $\log K = 0.290$ und $1/T = 4.11 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$

$$6800 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 4.11 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1} \quad + \Delta S = 4.576 \cdot 0.290$$

$$\Delta S = -29.4 \text{ Clausius}$$

a) Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit und freier Aktivierungsenergie

Mit der Näherungsgleichung $k = 2\pi(\nu_c - \nu_s)/\sqrt{2}^{53}$ für den Austausch zweier Positionen verschiedener Larmorfrequenz oberhalb des Koaleszenzpunktes ($k \gg \nu_c - \nu_s$), ermittelte man mit einer Frequenzdifferenz ($\nu_c - \nu_s$) der $\text{H}^{1,8}$ -Absorption in $\underline{\underline{55a,Na}}$ und $\underline{\underline{54a,Na}}$ von 72.6 Hz die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k .

$$k \cong \frac{2.3 \cdot 14 \cdot 72.6}{1.41} \cong 330 \text{ s}^{-1}$$

Daraus ließ sich mit Hilfe der Eyring-Gleichung ein oberer Grenzwert für die freie Aktivierungsenergie $\Delta G^\ddagger$ bei 52°C ermitteln ⁵².

$$\Delta G^\ddagger \cong 4.576 \cdot T \cdot [10.32 - \log (k/T)]$$

$$\Delta G^\ddagger (-52^\circ\text{C}) \cong 4.576 \cdot 221 \cdot [10.32 - (\frac{0.33 \cdot 10^{-3}}{221})]$$

$$\Delta G^\ddagger (-52^\circ\text{C}) \cong 10.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. Das Gleichgewicht $\underline{\underline{26c}} \rightleftharpoons \underline{\underline{32}}$

Entsprechend dem Formalismus des vorausstehenden Abschnitts wurde für das Gleichgewicht $\underline{\underline{26c}} \rightleftharpoons \underline{\underline{32}}$ die Gleichgewichtskonstante K_D bei verschiedenen Temperaturen in einem Lösungsmittel-

gemisch aus Dimethoxyethan und Dimethylformamid (2:1) ermittelt. Zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten K_D wurde folgender Ausdruck verwendet:

$$K_D = (\delta_s - \delta_o) / (\delta_o - \delta_c) = \frac{[\underline{\underline{32}}]}{[\underline{\underline{26c}}]} \quad (5)$$

Dabei stellt δ_s die Lage des Singulettts der ionischen Spezies $\underline{\underline{32}}$, für den der Wert $\delta = 6.92$ verwendet wurde dar. Diesen Wert findet man experimentell für $T < -60^\circ\text{C}$ ($K_D > 40$). δ_c stellt die Lage des Singulettts der kovalenten Spezies $\underline{\underline{26c}}$ dar, für die mit dem Wert $\delta = 5.33$ gerechnet wurde. Dieser Wert stellt die Signallage der Ring-Protonen von $\underline{\underline{26c}}$ in DME, THF oder CDCl_3 im Gebiet des schnellen Austausches dar. In DME : DMF, 2 : 1 wird dieser Wert für δ bis zu der durch die Valenzisomerisierung $\underline{\underline{26c}} \rightarrow \underline{\underline{28c}}$ gegebenen höchsten Temperatur nicht erreicht, seine Annahme erscheint jedoch aufgrund der linearen Funktion die man beim Auftragen von $\log K$ gegen $1/T$ erhält plausibel. δ_o entspricht der chemischen Verschiebung des Mittelwertsignals von $\text{H}^1\text{-H}^9$ bei der betrachteten Temperatur.

δ_o	K_D	$\log K_D$	T	$1/T \cdot 10^3$
6.88	40.0	1.602	224	4.46
6.86	25.5	1.406	229	4.36
6.80	12.2	1.088	242	4.13
6.70	6.2	0.793	251	3.97
6.38	1.94	0.287	267	3.74
6.00	0.72	-0.142	280	3.57
5.66	0.26	-0.580	304	3.28

Tab.10: Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_o und Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_D nach Ausdruck (5).

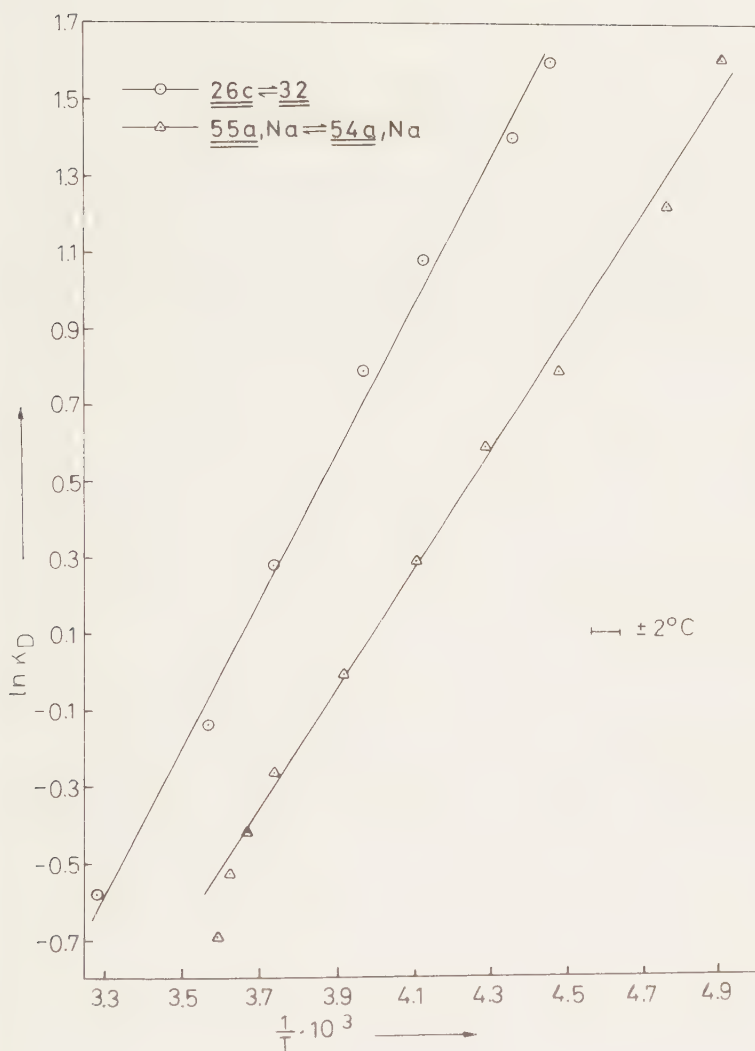


Abb. 15: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante $K_D = [\underline{32}]/[\underline{26c}]$ in DME : DMF (2:1) (○) und der Gleichgewichtskonstante $K_D = [\underline{54a,Na}]/[\underline{55a,Na}]$ in THF (△).

Bei der Auftragung von $\ln K$ gegen $1/T$ wurde eine Gerade er-

halten, deren Steigung $m = -\frac{\Delta H}{R} = 1.93$ ist (s. Abb. 15). Daraus ergab sich ein Enthalpieunterschied

$$\Delta H = -1.93 \cdot 4.576 = -8.860 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Für die Entropiedifferenz ΔS ergibt sich aus dem Ausdruck (4) mit dem Wertepaar $\log K = 0.793$ und $1/T = 3.97 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$:

$$8860 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 3.97 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} + \Delta S = 4.576 \cdot 0.793$$

$$35.186 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + \Delta S = 3.628$$

$$\Delta S = -31.5 \text{ Clausius}$$

a) Fehlerbetrachtung

Hauptfehlerquelle bei den Gleichgewichtsmessungen stellt auch hier die mangelnde Temperaturkonstanz im NMR-Gerät dar (s. S. 120). Die Temperatur wurde vor und nach der Bestimmung jedes Punktes bestimmt und der Mittelwert gebildet, wobei Schwankungen bis $\pm 2^\circ \text{C}$ festgestellt wurden.

Zusammenfassung

1. Umsetzung des cis,cis,cis,trans-[9]Annulenaniums (6) mit Organometallchloriden (Metall: Si, Ge, Sn, As) liefert monohapto-Metall-substituierte all-cis-Cyclononatetraene (26a-d). Im Gegensatz zu den entsprechenden Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen zeigt in der Cyclononatetraen-Reihe lediglich die Trimethylzinn-Verbindung (26c) dynamisches Verhalten auf der NMR-Zeitskala (S.8-21).
2. Während in Lösungsmitteln geringen Donorvermögens (CHCl_3 , CFCl_3 , Pentan) das dynamische Verhalten von ^1h -Cyclononatetraenyl-trimethylstannan (26c) auf eine intramolekulare Wanderung der Trimethylzinn-Gruppe um die Ringperipherie zurückzuführen ist, ist in Lösungsmitteln mittleren Donorvermögens (THF, DME) der Substituentenaustausch intermolekular, wobei das Ionenpaar 32 als Zwischenstufe auftritt (S.21-23).
3. Das dynamische Gleichgewicht zwischen der kovalenten Spezies 26c und dem Ionenpaar 32 läßt sich in Lösungsmitteln hohen Donorvermögens (DMF, DMSO, HMPT) durch vollständige Gleichgewichtsverschiebung zugunsten des aromatischen Ionenpaares 32 beweisen ($\text{26c} \rightleftharpoons \text{32}$; $\Delta H^\circ = -8.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = -31 \text{ Cl in DME : DMF} = 2 : 1$). Da bei ^1h -Cyclopentadienyl-trimethylstannan (35) unter vergleichbaren Solvationsbedingungen nur Minimalkonzentrationen des Ionenpaares 36 erzeugt werden, ist das [9]Annulenanium thermodynamisch stabiler als das [5]Annulenanium (S.25-31).
4. Die Reaktion des cis,cis,cis,trans-[9]Annulenaniums (6) mit Acylhalogeniden lieferte Acetyl-, Benzoyl- und Trichloracetyl-substituierte, Cyclononatetraene (48a-c). Methanolyse bzw. Hydrolyse von 48c liefert die Carbomethoxy- und Carboxy-substituierten Cyclononatetraene (48d,f).

Bei Raumtemperatur valenzisomerisieren die Cyclononatetraene 48 rasch in die entsprechenden 1-substituierten 8,9-cis-Dihydroindene 49 (S.35-36).

5. Die Deprotonierung der acylierten Cyclononatetraene 48a,b lieferte in Abhängigkeit von Solvens und Gegenion die Nonafulvenolate 55 bzw. die acylierten [9]Annulenanonien 54. Während die Nonafulvenolate 55 als Olefine charakterisiert wurden, stellen die acylierten [9]Annulenanonien Aromaten dar. In Tetrahydrofuran mit Lithium oder Natrium als Gegenionen konnte ein dynamisches Gleichgewicht $\underline{55} \rightleftharpoons \underline{54}$ nachgewiesen werden, also ein Gleichgewicht zwischen einem Kon-taktionenpaar und einem Solvens-getrennten Ionenpaar. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante ließen sich im Falle der Natrium-Verbindung 55a, Na die thermodynamischen Werte $\Delta H^0 = -6.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta S^0 = -30 \text{ Cl}$ ermitteln. Dieses Beispiel zeigt, daß der aromatische Charakter geladener Systeme aufgrund von Ionenpaareffekten eine Funktion von Gegenion, Lösungsmittel und dadurch der Temperatur sein kann (S.37-50).
6. Die Deprotonierung der Cyclononatetraene 48d bzw. 48f in Tetrahydrofuran lieferte das 9-Carbomethoxy-[9]annulenanon (63) bzw. das 9-Lithiocarboxy-[9]annulenanon (65). Diese Systeme, ebenso wie das durch Deprotonierung von 9-Cyan-cyclononatetraen (68) erhaltene 9-Cyan-[9]annulenanon (71), stellen ausschließlich Aromaten dar, für die unter verschiedensten Bedingungen kein fulvenoider Gleichgewichtspartner (64, 66, 72) NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte (S.53-59).
7. Die Neunring-Anionen 55, 54, 63 und 65 sind wertvolle Zwischenstufen zur Synthese von Nonafulvenen. Ihre Reaktion mit Trimethylchlorsilan lieferte in guten Ausbeuten an C¹⁰-Donorsubstituierte Nonafulvene (74a-d). Die spektroskopischen und chemischen Eigenschaften dieser Nonafulvene zeig-

ten, daß es sich bei ihnen um olefinische Systeme ohne jegliche Stabilisierung im Sinne einer dipolaren, aromatischen Grenzstruktur handelt. Bei Raumtemperatur isomerisieren die Nonafulvene 74a-d rasch in die entsprechenden Methylen-8,9-cis-dihydroindene 76a-d (S.68-77).

8. Die Acylierung der Nonafulvenolate 55 bzw. der acylierten [9]Annulenanonien 54 liefert bevorzugt die am Sauerstoff acylierten Produkte. Da die Produktverteilung unabhängig von eingesetzten Anion (55 bzw. 54) ist, könnte dies mit Hilfe eines Gleichgewichts zwischen diesen beiden Spezies erklärt werden, wobei stets das Solvens-getrennte Ionenpaar 54 reagierte (S.77-80).
9. Die Alkylierung der Nonafulvenolate 55 bzw. der acylierten [9]Annulenanonien 54 lieferte ausschließlich am Ring alkylierte Produkte (S.80-81).
10. Die Protonierung von Akzeptor-substituierten Cyclononatetraenylanionen (55, 63, 71) unter Bedingungen thermodynamischer Reaktionskontrolle lieferte 2-Akzeptor-substituierte Cyclononatetraene (87, 89, 91). Unter kinetisch kontrollierten Bedingungen wurden die thermodynamisch instabileren Cyclononatetraene 48a, 48d, 68 gebildet (S.81-84).

Literaturverzeichnis

1. Übersichtsartikel:

- a) F.SONDHEIMER, Accounts Chem.Res. 5, 81 (1972).
- b) J.M.F.OTH, Pure Appl.Chem. 25, 573 (1971).
2. E.HÜCKEL, Z.Phys. 70, 204 (1931).
3. J.THIELE, Chem.Ber. 33, 666 (1900).
4. S.MASAMUNE, K.HOJO, G.BINGAM, D.L.RABENSTEIN und K.HOJO, J.Amer.Chem.Soc. 93, 4966 (1971).
5. T.J.KATZ, P.J.GARRATT, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2852 (1963); 86, 5194 (1965).
6. E.A.LALANCETTE, R.E.BENSON, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2853 (1963); 87, 1941 (1965).
7. G.BOCHE, D.MARTENS, W.DANZER, Angew.Chem. 81, 1003 (1969).
8. G.BOCHE, H.WEBER, D.MARTENS und A.BIEBERBACH, Chem.Ber. 111, 2480 (1978).
9. G.BOCHE, H.WEBER und A.BIEBERBACH, Chem.Ber. 111, 2833 (1978).
10. G.BOCHE und A.BIEBERBACH, Chem.Ber. 111, 2850 (1978).
11. G.BOCHE, D.MARTENS und H.BÖHME, Angew.Chem. 81, 565 (1969).
12. H.WEBER, Diplomarbeit, Universität München 1972.
13. a) P.YATES in Advances in Alicyclic Chemistry, Academic Press, 1968, S.59.
b) E.D.BERGMANN, Fulvenes and substituted Fulvenes, Chem. Rev. 68, 41 (1968).
14. K.F.BANGERT und V.BOEKELHEIDE, J.Amer.Chem.Soc. 86, 1159 (1964).
15. K.HAFNER in Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Antiaromaticity, The Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry III, Jerusalem 1971, S.256.

16. K.HAFNER und H.TAPPE, *Angew.Chem.* 81, 564 (1969).
17. M.RABINOWITZ und A.GAZIT, *Tetrahedron Lett.* 721 (1972).
18. P.J.GARRATT und K.A.KNAPP, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* 1084 (1971).
19. M.NEUENSCHWANDER und A.FREY, *Chimia* 28, 119 (1974); 29, 212 (1975).
20. M.NEUENSCHWANDER und A.FREY, *Chimia* 31, 333 (1977).
21. F.A.COTTON, *J.Amer.Chem.Soc.* 90, 6230 (1968).
22. E.J.REARDON und M.BROOKHART, *J.Amer.Chem.Soc.* 95, 4311 (1973).
23. G.DEGANELLO, H.MALTZ und J.KOZARICH, *J.Organomet.Chem.* 60, 323 (1973).
24. Übersichtsartikel: G.DEGANELLO, P.UGUAGLIATTI, L.CALLICARO, P.L.SANDRINI und F.ZINGALES, *Inorg.Chim.Acta* 13, 247 (1975).
25. M.AIROLDI, G.DEGANELLO und J.KOZARICH, *Inorg.Chim.Acta* 20, L5 (1976).
26. G.BOCHE und G.SCHNEIDER, *Tetrahedron Lett.* 2449 (1974).
27. H.C.GARDNER und J.KOCHI, *J.Amer.Chem.Soc.* 97, 5026 (1975); 98, 2460 (1976).
28. Übersichtsartikel:
 - a) F.A.COTTON in F.A.COTTON, L.M.JACKMAN, *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York 1975, S.377.
 - b) R.B.LARRABEE, *J.Organomet.Chem.* 74, 313 (1974).
29. G.WILKINSON und T.S.PIPER, *J.Inorg.Nucl.Chem.* 2, 32 (1956); 3, 104 (1956).
30. R.B.WOODWARD und R.HOFFMAN, *Angew.Chem.* 81, 797 (1969).
31. a) R.B.LARRABEE, *J.Amer.Chem.Soc.* 93, 1510 (1971).
b) B.E.MANN, R.F.TAYLOR, N.A.TAYLOR und R.WOOD, *J.Organomet.Chem.* 162, 137 (1978).
32. M.D.CURTIS und R.FINK, *J.Organomet.Chem.* 38, 299 (1972).
33. G.MAIER, *Valenzisomerisierungen*, Verlag Chemie 1972.

34. V.GUTMANN, Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solvents, Springer Verlag, Wien 1968; Coord.Chem.Rev. 18, 225 (1976).
35. R.COX, L.W.HARRISON und W.K.AUSTIN, J.Phys.Chem. 77, 200 (1973).
36. M.SZWARC, Ions and Ion-Pairs in Organic Reactions, Vol.I Wiley, New York 1972; Vol. II, 1974.
37. I.P.BELETSKAYA, A.N.KASHIN und O.A.REUTOV, J.Organomet. Chem. 155, 31 (1978).
38. B.STAUDIGL, Diplomarbeit, Universität München 1979.
39. a) V.S.PETROSYAN, Progr. in NMR-Spectroscopy 11, 115 (1977).
b) V.S.PETROSYAN und O.A.REUTOV, Pure Appl Chem. 37, 147 (1974).
c) K.L.RICHIE und G.ENG, Inorg.Chim.Acta 31, L417 (1978).
40. G.BOCHE, F.HEIDENHAIN und B.STAUDIGL, Angew.Chem. 91, 228 (1979).
41. A.W.JOHNSON, Ylid Chemistry, Academic Press, New York, 1966.
42. F.RAMIREZ und S.LEVY, J.Amer.Chem.Soc. 79, 68 (1957).
43. W.V.E.DOERING und C.H. DE PUY, J.Amer.Chem.Soc. 75, 5955 (1953).
44. E.W.R.CASPER, "Systematic approaches to Ylids of Cyclonona-tetraenyl-Anion", PhD Dissertation, Columbia University, New York 1969, Diss.Abstr.Int. B. 30, 5424.
45. F.MATHEY und P.LAMPIN, Tetrahedron 31, 2685 (1975).
46. D.LLOYD und N.W.PRESTON, Chem.Ind. 1039 (1966).
47. E.E.WAALI, J.L.TAYLOR und N.T.ALLISON, Tetrahedron Lett. 3873 (1977).
48. D.J.PETERSON, J.Org.Chem. 33, 780 (1968).
49. D.SEEBACH, M.KOLB und B.-TH.GRÖBEL, Chem.Ber. 106, 2277 (1973).
50. Wir danken Herrn Prof. K.HAFNER für die uns zur Verfügung gestellte Dissertation von H.TAPPE ⁵¹.

51. H.TAPPE, "Zur Kenntnis des Nonafulven-Systems", Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1972.
52. H.GÜNTHER, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.
53. F.A.L.ANET und A.J.R.BOURN, J.Amer.Chem.Soc. 89, 760 (1967).
54. a) S.WINSTEIN, E.CLIPPINGER, A.H.FEINBERG und G.C.ROBINSON, J.Amer.Chem.Soc. 76, 2597 (1954).
b) S.WINSTEIN und G.C.ROBINSON, J.Amer.Chem.Soc. 80, 169 (1958).
55. J.SMID, "Die Struktur solvatisierter Ionenpaare", Angew. Chem. 84, 127 (1972).
56. T.E.HOGEN ESCH und J.SMID, J.Amer.Chem.Soc. 88, 307 (1966).
57. J.B.GRUTZNER, J.M.LAWLOR und L.M.JACKMAN, J.Amer.Chem.Soc. 94, 2306 (1972).
58. Y.KARASAWA, G.LEVIN und M.SZWARC, J.Amer.Chem.Soc. 93, 4614 (1971).
59. Zusammenfassung: L.M.JACKMAN und B.C.LANGE, Tetrahedron 33, 2737 (1977).
60. L.M.JACKMAN und R.C.HADDON, J.Amer.Chem.Soc. 95, 3687 (1973).
61. J.SANDSTRÖM und U.SJÖSTRAND, Tetrahedron 34, 371 (1978).
62. A.G.ANNASTASIOU und R.C. GRIFFITH, Tetrahedron Lett. 3067 (1973).
63. G.BOCHE, K.BUCKL, D.MARTENS, D.SCHNEIDER und H.U.WAGNER, Chem.Ber. 112 (1979) im Druck.
64. G.BOCHE und D.MARTENS, Chem.Ber. 112, 175 (1979).
65. C.KRUGER, J.Organomet.Chem. 9, 125 (1967).
66. G.A.GORNOWICZ und R.WEST, J.Amer.Chem.Soc. 93, 1714 (1971).
67. Zusammenfassung: A.G.ANNASTASIOU, Acc.Chem.Res. 5, 281 (1972).
68. A.G.ANNASTASIOU, E.REICHMANIS und S.J.GIRGENTI, J.Amer.Chem.Soc. 99, 7392 (1977).

69. H.RÖTTELE, G.HEIL und G.SCHRÖDER, Chem.Ber. 111, 84 (1978).
70. J.B.STOTHERS, "Carbon-13-NMR-Spectroscopy", Academic Press, New York, 1972.
71. D.H.O'BRIEN, D.J.HART und C.R.RUSSELL, J.Amer.Chem.Soc. 97, 4410 (1975).
72. A.G.ANNASTASIOU und E.REICHMANIS, J.Amer.Chem.Soc. 98, 8266 (1976).
73. H.O.HOUSE, A.V.PRABHU und W.V.PHILLIPS, J.Org.Chem. 41, 1209 (1976).
74. H.H.VOGT, Dissertation, Universität München 1977.
75. L.M.JACKMAN und N.M.SZEVEERYI, J.Amer.Chem.Soc. 99, 4954 (1977).
76. a) C.AINSWORTH, F.CHEN und Y.N.KUO, J.Organomet.Chem 46, 59 (1972);
b) C.AINSWORTH und Y.N.KUO, J.Organomet.Chem. 46, 73 (1972).
77. Y.N.KUO, F.CHEN, C.AINSWORTH und J.BLOOMFIELD, J.Chem.Soc. Chem.Comm. 137 (1971).
78. P.RADLICK, W.FENICAL und G.ALFORD, Tetrahedron Lett. 2707 (1970).
79. Die Verdrillung des Carbonyl- π -Systems gegenüber dem cis-Dihydroinden-Fünfring läßt 56b zu einem unbeständigen Dihydroindenyl-Anion werden: T.V.RAJAN BABU, D.C.SANDERS und H.SCHECHTER, J.Amer.Chem.Soc. 99, 6449 (1977).
80. a) R.GOMPPER, Angew.Chem. 76, 412 (1964).
b) H.O.HOUSE, "Modern Synthetic Reactions", W.A.BENJAMIN, Menlo Park, California, 1972. S.520-530; 762-765.
81. H.O.HOUSE, R.A.AUERBACH, M.GALL und N.P.PEET, J.Org.Chem. 38, 514 (1973).
82. S.MURAI, Y.KUROKI, K.HASEGAWA und S.TSUTSUMI, J.Chem.Soc. Chem.Comm. 946 (1972).
83. H.U.WAGNER und H.H.VOGT, Tetrahedron Lett. 775 (1974).

84. W.BUNGE in "Methoden der organischen Chemie", (Houben-Weyl-Müller), 4.Aufl., Band I/2, Thieme Verlag, Stuttgart, 1959, S.765 ff..
85. G.J.HEISZWOLF und H.KLOOSTERZIEL, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas, 89, 1153 (1970).
86. U.WANNAGAT und H.NIEDERPRÜM, Chem.Ber. 94, 1540 (1961).
87. C.A.BROWN, J.Org.Chem. 39, 3913 (1974).
88. H.F.EBEL, A.LÜTTRINGHAUS in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), Bd. 13/1, S.304, Thieme Verlag, Stuttgart, 1970.
89. G.P.VAN DER KELLEN, Bull.Soc.Chim.Belges, 65, 343 (1964).
90. K.F.BANGERT und V.BOEKELHEIDE, J.Amer.Chem.Soc. 86, 905 (1964).

Lebenslauf

Am 5.1.1951 wurde ich in Buenos Aires, Argentinien als dritter Sohn von Dr. med. Rudolf Lothar Heidenhain und seiner Ehefrau Marianne, geb. Ahlers geboren. Von 1957-1969 besuchte ich die Volks- und weiterführende Schule in Buenos Aires und schloß mit der argentinischen Reifeprüfung ab.

1969 wurde ich zum Studium an der Universität Buenos Aires, Fachrichtung Chemieingenieurwesen, zugelassen. Nach zwei Semestern unterbrach ich diese Ausbildung und siedelte in die Bundesrepublik Deutschland um. Nach Ablegen der "Prüfung für deutsche Inhaber ausländischer Bildungsnachweise" begann ich im Wintersemester 1970/71 das Studium der Chemie an der Universität München. Ich legte im Mai 1973 die Diplomvorprüfung und im Juni 1975 den mündlichen Teil der Diplomhauptprüfung ab. Anschließend begann ich unter Anleitung von Prof. Dr. G. Roche mit der Anfertigung der vorliegenden Diplom- und Doktorarbeit.

Seit November 1976 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft angestellt.

Seit 21.8.1977 bin ich mit Gail Heidenhain, geb. Bagley aus Atlanta, Georgia (USA) verheiratet.

